Versuche zur Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Reinhart Kallenberger

aus Deufringen

1969

Versuche zur Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Reinhart Kallenberger

aus Deufringen

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 4. 1969

Dekan: Professor Dr. A. Seilacher
1. Berichterstatter: Professor Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Auterhoff

FOTODRUCK PRÄZIS Barbara v. Spangenberg KG . Tübingen

Meinen Eltern
in Dankbarkeit

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547611_0014

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Michael H a n a c k

möchte ich für die Überlassung des Themas sowie die mir jederzeit gewährte großzügige Unterstützung und die zahlreichen Anregungen herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. Harry A u t e r h o f f , Direktor des Pharmazeutisch-chemischen Institutes, danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

Einleitung 1

Ziel und Aufgabe der Arbeit 10

I. Versuche zur Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 über 4-Hydroxy-cyclopenten-2-on-1 als Zwischenstufe 13

II. Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 . 21

a. Versuche zur Darstellung des Essigsäureesters von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 23

b. Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 durch Cyclopropanisieren von Cyclopenten-1-diol-3,5 25

III. Versuche zur Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 über Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 als Zwischenstufe 28

IV. Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 . 30

1. Die Selendioxidreaktion 30

2. Allyloxydation durch Selendioxid 32

3. Reaktionsmechanismus der Selendioxidoxydation 35

4. Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 40

V. Oxydationsversuch mit Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 43

VI. Zusammenfassung 44

Experimenteller Teil

Beschreibung der Versuche 45

THEORETISCHER TEIL

Einleitung.

Zwischen gesättigten und ungesättigten aliphatischen Verbindungen nehmen das Cyclopropan und seine Derivate[1] eine Mittelstellung ein, da sie charakteristische Merkmale beider Typen in sich vereinigen. In vielen Fällen konnte beobachtet werden, daß der Cyclopropanring in seinem chemischen und physikalischen Verhalten, sowie in seiner Wirkung auf die Reaktionsfähigkeit von Molekülen als Nachbargruppe mit einer Doppelbindung verglichen werden kann.

So gibt Cyclopropan wie Äthylen Additionsreaktionen mit Halogen und Halogenwasserstoff, wobei der Dreiring in Cyclopropanderivaten durch Halogenwasserstoff zwischen den C-Atomen mit der größten und kleinsten Anzahl von Substituenten geöffnet wird, und das Halogen sich mit dem höchst substituierten C-Atom verbindet, was bedeutet, daß auch hier die Markownikoffregel ihre Gültigkeit behält. Die katalytische Hydrierung mit Nickel vollzieht sich bei Cyclopropanverbindungen oft schon bei Zimmertemperatur. Die Ringöffnung von Cyclopropan zur ungesättigten Verbindung erfolgt einmal thermisch bei einer Temperatur von 400-500° und zum anderen unter katalytischem Einfluß von Mineralsäuren. Auch konnte bei α-ß-ungesättigten Cyclopropanderivaten die für konjugierte Diene charakteristische 1.4-Addition beobachtet werden[2]. Eine weitere Analogie zwischen Doppelbindung und Dreiring besteht darin, daß die Cyclopropylgruppe zur Konjugation mit ungesättigten Gruppen befähigt ist.

---

1) E.VOGEL, Angew.Chemie 72, 4 (1960).
E.VOGEL, Fortschr.chem.Forsch. 3, 430 (1955).

2) R.P.LINSTEAD, R.W.KIERSTEAD und B.C.L.WEEDON, J.chem. Soc.(London) 1952, 3616.

Schon KOHLER und CONANT[3] konnten chemisch nachweisen, daß ein System mit Dreiring und benachbarter Carbonylgruppe sich nicht grundlegend von dem α-ß-ungesättigter Carbonylverbindungen unterscheidet.

Die Analogie von Dreiring und Doppelbindung wird durch ähnliches spektroskopisches Verhalten der Cyclopropan- und Äthylenverbindungen ergänzt. Äthylen hat im Bereich von 1750 Å maximale Absorption; im Butadien wird dieses Maximum durch Konjugation nach 2170 Å verschoben. Diese Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen stellt man ebenfalls bei Verbindungen fest, in welchen ein Dreiring einer Doppelbindung benachbart ist. Gerade in neuester Zeit wurde mit Hilfe der UV-Spektroskopie an einer Reihe von einfachen Olefinen[4] und olefinischen Estern[5] die Wirkung, die durch Cyclopropylkonjugation zustande kam, festgestellt. Am stärksten wurde die bathochrome Wirkung in cyclopropylsubstituierten, ungesättigten Carbonylverbindungen beobachtet[6]. ROGERS[7] hat Phenylcyclopropan spektroskopisch gemessen und konnte feststellen, daß die erste Benzolbande um 20 mμ bathochrom verschoben wurde. GOODMAN und EASTMAN[8] bestätigten diese Ergebnisse. Sie konnten auch an Hand starrer Modellverbindungen zeigen, daß die spektroskopisch nachweisbare Wechselwirkung zwischen Cyclopropan- und Benzolring unabhängig ist von der stereochemischen Anordnung. Auf der anderen Seite unter-

---

3) E.P.KOHLER und I.B.CONANT, J.Amer.chem.Soc. 39, 1404 (1917).
4) C.H.HEATHCOCK und S.R.POULTER, J.Amer.chem.Soc. 90, 3767 (1968).
5) M.J.JORGENSON und T.LEUNG, J.Amer.chem.Soc. 90, 3769 (1968).
6) S.JULIA, M.JULIA, S.Y.TCHEN und P.GRAFFIN, Bull.Soc. chim.France 3207 (1964).
7) M.T.ROGERS, J.Amer.chem.Soc. 69, 2544 (1947).
8) A.C.GOODMAN und R.H.EASTMAN, J.Amer.chem.Soc. 86, 908 (1964).

suchten KOSOWER und ITO[9] starre Verbindungen, in welchen eine Ketogruppe in Konjugation mit einem Cyclopropanring stand. Sie bemerkten, daß hier eine sterische Abhängigkeit in Bezug auf die bathochrome Verschiebung bestand.

Durch Elektronenbeugungsuntersuchungen am Cyclopropanring fanden BASTIANSEN und HASSEL[10] für den HCH-Winkel $118^{\circ} \pm 2$ und für den HCC-Winkel 116°. Damit entspricht der HCH-Winkel nicht der Größe des erwarteten Tetraederwinkels, sondern wies auf Bindungsverhältnisse ähnlich dem Äthylen hin, nämlich trigonale Konfiguration der C-Atome und sp^2-hybridisierte Valenzen. Auch der ermittelte Wert der Kraftkonstante der CH-Bindung des Cyclopropans liegt dem Wert der CH-Kraftkonstanten des Äthylens näher als dem der CH_2-Gruppen in Paraffinen[11].

Das Dipolmoment des Cyclopropanchlorides ist um 0,3 D niedriger als das von Isopropylchlorid und hat damit einen ungewöhnlich niedrigen Wert, der verständlich ist, wenn man annimmt, daß das C-Atom, welches das Cl-Atom bindet, trigonal und damit stärker elektronegativ ist. WALSH[12], [13] schlug daher für das Cyclopropan eine gestörte Äthylenstruktur vor, in welcher ein π-Komplex zwischen Äthylen und CH_2-Gruppe gebildet wird.

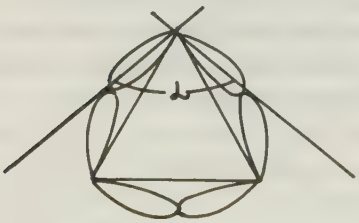
Dieses Walsh-Modell wurde jedoch von ROBINSON[14], [15]

---

9) E.M.KOSOWER und M.ITO, Proc.chem.Soc. 25 (1962).
10) O.BASTIANSEN und O.HASSEL, Tidsskr.Kjemi, Bergves. Metallurgi 6, 71 (1946).
11) J.W.LINET, Nature 160, 162 (1947).
12) A.D.WALSH, Nature 159, 165 u. 712 (1947).
13) A.D.WALSH, Nature 160, 902 (1947).
14) R.ROBINSON, Nature 159, 400 (1947).
15) R.ROBINSON, Nature 160, 162 (1947).

abgelehnt, da durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen wurde, daß die räumliche Umgebung der C-Atome des Cyclopropans und seiner Derivate angenähert tetraedrisch ist.

COULSON und MOFFITT[16] konzipierten daher ein Modell des Cyclopropans, dessen Bindungsverhältnisse auf der Molekular-Orbital Theorie basierten. Die Hybridisierung in gespannten Verbindungen ist anders als in ungespannten. Eine optimale Energie für das gespannte Molekül wird dann erreicht, wenn zwei Orbitale in der Ringebene liegen und der Winkel zwischen beiden Orbitalen $101^{\circ}32'$ beträgt. Die CH-Bindung ist dabei sp^2-hybridisiert, die CC-Bindung sp^5-hybridisiert, da infolge der Baeyer-Spannung gebogene CC-Bindungen (Bananen-Bindungen, bent-bonds) entstehen und sich daraus eine andere Geometrie für das Molekül ergibt. Die höchste Elektronendichte liegt außerhalb der direkten CC-Verbindungslinien. Der CC-Bindung kommt dadurch hoher p-Charakter zu, d. h. sie besitzt praktisch Doppelbindungscharakter. Die CH-Bindung hat höheren s-Charakter.



Der mit Hilfe von UV und IR gefundene Pseudokonjugationseffekt war ein Nachweis für den p-Charakter, während

16) C.A.COULSON und W.E.MOFFITT, J.chem.Physics 15, 151 (1947).

sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie[17), 18)] das Maß des s-Charakters der CH-Bindung direkt aus der Kopplung C_{13}-H berechnen ließ. Für CH_3-CH_3 beträgt der s-Charakter 25%, für CH_2=CH_2 31%, für CH≡CH 50%, bei ▷-H 32%. Das bedeutet, daß wieder eine Paralelle zum Äthylen vorhanden ist.

Die ladungsdelokalisierende Eigenschaft des Cyclopropanringes ließ sich durch die direkte Beobachtung von Cyclopropylmethylkationen beweisen. Cyclopropylcarbinole ergeben in starken Säuren (Schwefelsäure, Trifluoressigsäure, Fluorsulfonsäure/Schwefeldioxid/Antimonpentafluorid und Tetraborwasserstoffsäure/Trifluoressigsäure-Gemische) bei tiefen Temperaturen stabile Lösungen der entsprechenden Carboniumionen[19), 20)]. In den Kernresonanzspektren von Cyclopropylmethyl-Kationen sind nicht nur die Signale der α-Protonen am Dreiring, wie auf Grund des induktiven Effektes zu erwarten wäre, sondern mehr noch die der ß-Protonen ungefähr 2 ppm nach niederem Feld verschoben. Dies deutet darauf hin, daß die positive Ladung besonders stark von den ß-C-Atomen übernommen wird.

Die starke Konjugation zwischen Dreiring und positiver Ladung geht ebenfalls aus der mit -8,14 ppm relativ hohen Lage des C^+-H-Signals beim Dicyclopropylmethyl-Kation hervor[20)]. Im Vergleich dazu liegt das C^+-H-Signal im Isopropyl-Kation bei -13,5 ppm[21)], im Diphenylmethyl-

---

17) D.J.PATEL, M.E.HOWDEN und J.D.ROBERTS, J.Amer.chem. Soc. 85, 3218 (1963).

18) K.B.WIBERG und B.J.NIST, J.Amer.chem.Soc. 85, 2788 (1963).

19) C.U.PITTMAN jr. und G.A.OLAH, J.Amer.chem.Soc. 87, 2998 (1965).

20) C.U.PITTMAN und G.A.OLAH, J.Amer.chem.Soc. 87, 5123 (1965).

21) G.A.OLAH, E.B.BAKER, J.C.EVANS, W.S.TOLGYESI, J.S. McINTYRE und J.J.BASTIEN, J.Amer.chem.Soc. 86, 1360 (1964).

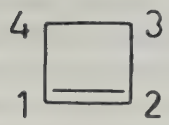
kation bei -9,8 ppm[22]. Dies zeigt, daß der Dreiring stärker ladungsdelokalisierend wirken kann als die Phenyl-Gruppe. Diese stabilisierende Wirkung ist nicht nur auf einen Cyclopropanring beschränkt. Am Beispiel des Dicyclopropylmethyl-Kations kann gezeigt werden, daß beide Dreiringe an der Stabilisierung der positiven Ladung beteiligt sind, da die α-Protonen bei gleichem Feld absorbieren und nicht mit den ß-Protonen koppeln. Im Tricyclopropylmethyl-Kation üben alle Dreiringe die gleiche Nachbargruppenwirkung aus, wie HART und Mitarbeiter[23), 24), 25)] bewiesen. Der sukzessive Austausch der Isopropyl-Gruppen im Triisopropylmethyl-p-nitrobenzoat gegen Cyclopropylgruppen führte zu einem jeweils fast gleichen Anstieg der Solvolysegeschwindigkeit; dies spricht für die Stabilität der sich intermediär bildenden Carboniumionen.

Die ähnlichen Eigenschaften des Cyclopropanringes mit einer CC-Doppelbindung warfen die Frage auf, inwieweit eine ungesättigte Verbindung stabilisiert wird, wenn man die Doppelbindung durch einen Dreiring ersetzt.

VOGEL[26] zeigte am Cyclobuten (1), daß die 3,4-CC-Bindung nach der Doppelbindungsregel von Staudinger und Schmidt durch das π-Elektronensystem der Doppelbindung geschwächt wird. Die thermische Labilität des Rings wird durch die Ringspannung und die energetisch ungünstige Konstellation der Wasserstoffatome der beiden

---

22) G.A.OLAH, J.Amer.chem.Soc. 86, 932 (1964).
23) H.HART und J.M.SANDRI, J.Amer.chem.Soc. 81, 320 (1959).
24) H.HART und P.A.LAW, J.Amer.chem.Soc. 84, 2462 (1962).
25) H.HART, J.Amer.chem.Soc. 86, 1957 (1964).
26) E.VOGEL, Angew.Chem. 66, 640 (1954).



(1)

CH_2-Gruppen in 3,4-Stellung noch erhöht. Durch elektronegative Substituenten in 3,4-Stellung (Cl, Br oder OAc) wird die Stabilität des ungesättigten Vierringes stark herabgesetzt, während elektronenspendende Substituenten wie Alkyl- oder Phenyl-Gruppen den ungesättigten Vierring stabilisieren.

CRIGEE und RIMMELIN[27] konnten die entsprechende Dreiringverbindung, das Bicyclo-(2.1.0.)-pentan, darstellen und die Eigenschaften der neuen Verbindung beschreiben. Dabei stellten sie fest, daß der Kohlenwasserstoff thermisch recht stabil ist. 36-stündige Behandlung bei 230° ließen ihn unverändert. Erst bei 330° erfolgte Isomerisierung zu Cyclopenten. Die Eigenschaft des Dreirings, Elektronen zu spenden, führt in diesem Fall zu einer Stabilisierung des gespannten Vierringes. Andererseits wird das Bicyclo-(2.1.0.)-pentan - ähnlich olefinischen Verbindungen - von Brom und Jod leicht angegriffen und in Gegenwart von Platin bei Zimmertemperatur zu Cyclopentan hydriert. Mit Bromwasserstoff reagiert der Kohlenwasserstoff schon bei -5° zu Cyclopentylbromid.

Daß Stabilisierung einer ungesättigten Verbindung eintritt, wenn die Doppelbindung durch einen Cyclopropanring ersetzt wird, kann auch an dem Beispiel des Cyclopen-

---

27) R.CRIGEE und A.RIMMELIN, Chem.Ber. 90, 414 (1957).

ten-1-ol-3[28] und Bicyclo-(3.1.0.)-hexanol[29] gezeigt werden. Cyclopenten-1-ol-3 läßt sich längere Zeit nur bei tiefen Temperaturen aufbewahren, da es sich - im Gegensatz zu Bicyclo-(3.1.0.)-hexanol - bei Zimmertemperatur zersetzt. Durch die hohe Empfindlichkeit von Cyclopenten-1-ol-3 gegenüber Alkalien wie Natriumkarbonat und Spuren von Säure unterscheidet sich die ungesättigte Verbindung erheblich von dem entsprechenden Verhalten des Bicyclo-(3.1.0.)-hexanol.

Eine in den letzten Jahrzehnten bekannt gewordene Verbindungsklasse, die sich vom Cyclopentadienon als Grundkörper ableitet, hat in neuester Zeit erhebliches Interesse hervorgerufen. Dies geht hervor aus der Vielfalt der Arbeiten, die sich damit beschäftigen[30]. Dennoch ist es bisher nicht möglich gewesen, das Cyclopentadienon in unsubstituierter Form als Monomeres darzustellen. Theoretische Untersuchungen[31], [32] über Elektronendichteverteilung, Bindungsabstände und freie Valenzen im Cyclopentadienon weisen übereinstimmend darauf hin, daß die große "Diels-Alder-Reaktivität" in 2- und 5-Stellung eine Instabilität des monomeren Cyclopentadienons zur Folge hat, sodaß extrem schnelle Dimerisierung

---

28) K.ALDER und F.H.FLOCK, Chem.Ber. 89, 1732 (1956).

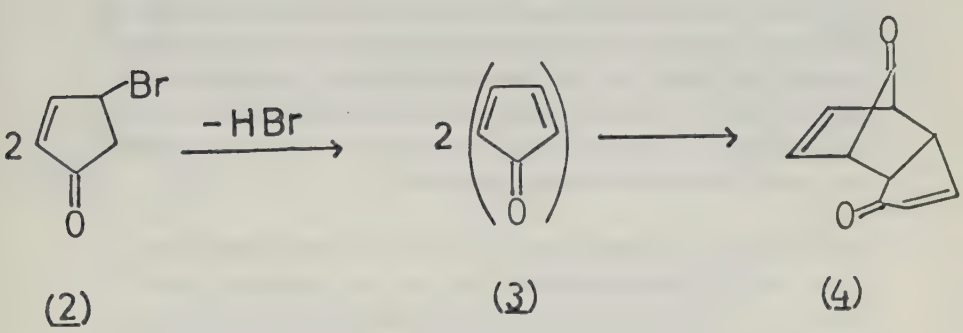
29) W.G.DAUBEN und G.H.BEREZIN, J.Amer.chem.Soc. 85, 468 (1963).

30) M.A.OGLIARUSO, M.G.ROMANELLI und E.I.BECKER, Chem. Rev. 65, 261 (1965).

31) E.D.BERGMANN, G.BERTHIER, D.GINSBURG, Y.HIRSCHBERG, D.LAVIE, S.PICHAS und B.PULLMANN, Bull.Soc.chim. France 18, 661 (1951).

32) R.D.BROWN, J.chem.Soc.(London) 1951, 2670.

zum Dicyclopentadienon eintritt. HAFNER und GOLIASCH[33] beobachteten, daß sich mit Hilfe von Aminen, z. B. Diäthylamin, sehr leicht aus 4-Brom-cyclopenten-2-on-1 (2) Bromwasserstoff abspalten ließ. Dabei entsteht inter-



(2) (3) (4)

mediär monomeres Cyclopentadienon (3), das sich schnell in einer intermolekularen Diels-Alder-Reaktion zu Dicyclopentadienon (4) dimerisiert. Bei zahlreichen Versuchen zur Abspaltung von Bromwasserstoff, sowohl bei tiefen Temperaturen als auch in Gegenwart verschiedener Basen, bildete sich stets die dimere Form als stabiles Endprodukt.

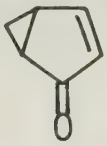
---

33) K.HAFNER und K.GOLIASCH, Chem.Ber. 94, 2909 (1961).

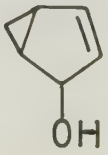
Ziel und Aufgabe der Arbeit.

Auf Grund des oben aufgeführten stabilisierenden Effektes durch den Cyclopropanring sollte ein Homocyclopentadienon (5) synthetisiert werden, um damit die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Homocyclopentadienons im Vergleich mit dem Cyclopentadienon (3) studieren zu können. Daraus sollten sich weitere Rückschlüsse auf eine eventuelle Ähnlichkeit zwischen dem Cyclopropanring und einer CC-Doppelbindung ergeben.

Die Synthese des Homocyclopentadienons war vermutlich nicht einfach durchzuführen; so war es zunächst unser Ziel, eine Synthese für den entsprechenden Alkohol, das Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) zu finden. Obwohl Cyclopentadienol bisher noch nicht dargestellt worden ist, war von dem entsprechenden Cyclopropanderivat, dem Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) anzunehmen, daß es auf präparativem Wege zu isolieren ist.



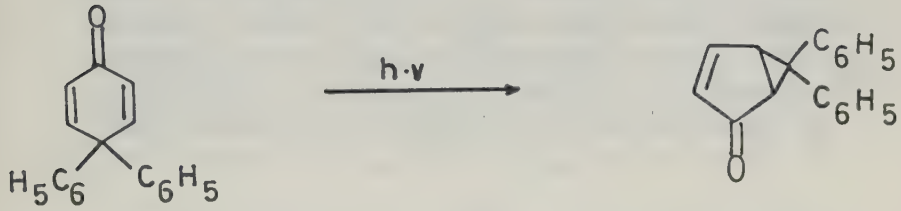
(5)



(6)

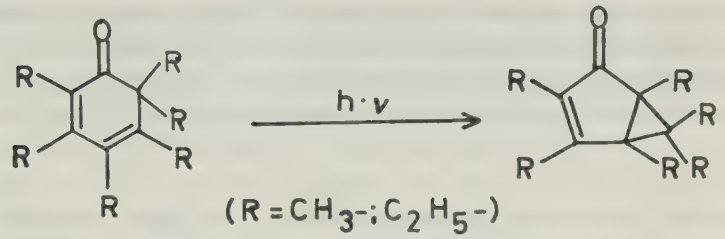
Verbindungen, die das Bicyclo-(3.1.0.)-hexenonsystem (5) als Grundkörper haben, sind in der Literatur[30] in großer Zahl beschrieben worden. Dabei werden speziell durch photochemische Reaktionen einige Derivate isoliert, die dem unsubstituierten, monomeren Homocyclopentadienon (5) ähnlich sind.

So erhalten ZIMMERMANN und Mitarbeiter[34] durch Bestrahlen einer wässrigen Dioxanlösung von 4,4-Diphenyl-cyclohexadien-2,5-on-1 (7) 6,6-Diphenylbicyclo-(3.1.0.)-hexen-3-on-2 (8).



(7) (8)

HART und Mitarbeiter[35] konnten aus Hexamethyl- und Hexaäthyl-cyclohexadien-2,4-on-1 (9) Hexaalkyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexen-3-on-2 (10) erhalten:



(9) (10)

MILLER und MAGULIES[36] erhielten durch Bestrahlen von

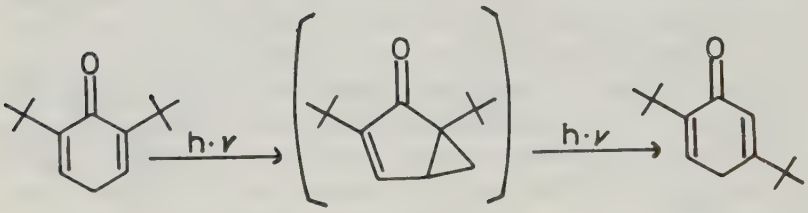
---

34) H.E.ZIMMERMANN, R.KEESE, J.NASIELSKI und J.S.SWENTON, J.Amer.chem.Soc. 88, 4895 (1966).

35) H.HART, P.M.COLLINS und A.J.WARING, J.Amer.chem.Soc. 88, 1005 (1966).

36) B.MILLER und H.MAGULIES, J.Amer.chem.Soc. 89, 1678 (1967).

2,6-Di-tert.-butyl-cyclohexadienon (11) in Cyclohexan oder n-Hexan als Lösungsmittel 2,5-Di-tert.-butyl-cyclohexadienon (13). Die Autoren können dabei beweisen, daß



(11) (12) (13)

als Zwischenstufe 2,6-Di-tert.-butyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 (12) durchlaufen wird, das durch Bestrahlen in das obengenannte 2,5-Di-tert.-butyl-cyclohexadienon (13) umlagert.

Mit Hilfe einer photochemischen Reaktion gelang es auch FAHRENHORST und BICKEL[37] Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) zu erhalten. Sie bestrahlten eine mit Benzol gesättigte, 0,1 molare Phosphorsäurelösung.

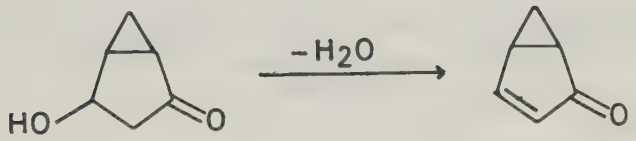
Es stand nicht in unserer Absicht, mit Hilfe der Photochemie unser Ziel zu verwirklichen, denn photochemische Methoden sind für Synthesen in präparativem Maßstab oft wenig geeignet. Es ging uns vielmehr darum, eine präparative Methode zur Synthese dieses Alkohols zu erarbeiten. Dabei wurden drei verschiedene Wege eingeschlagen, von denen einer zum Ziel führte.

---

37) E.FAHRENHORST und A.F.BICKEL, Tetrahedron Letters (London) 1966, 5911.

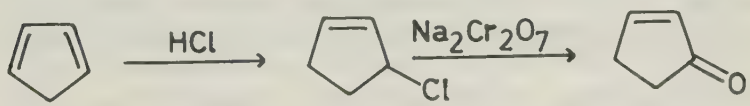
I. Versuche zur Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 über 4-Hydroxy-cyclopenten-2-on-1 als Zwischenstufe.

Obwohl - wie oben ausgeführt wurde - angenommen werden mußte, daß das Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 (5) instabiler sein würde als der entsprechende Alkohol, haben wir zunächst einen Weg eingeschlagen, der über das 4-Hydroxybicyclo-(3.1.0.)-hexanon-1 (14) durch Abspaltung von Wasser direkt zu dem Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 (5) führen sollte:



(14) (5)

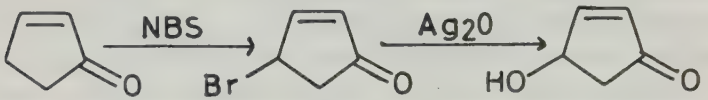
Nach ALDER und FLOCK[28] wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in monomeres Cyclopentadien (15) bei -5° Cyclopenten-2-ylchlorid (16) erhalten, das in schwefelsaurer Natriumdichromatlösung zu Cyclopenten-2-on-1 (17) oxydiert wurde[28].



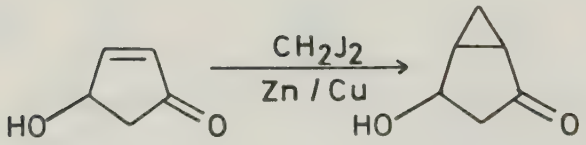
(15) (16) (17)

Mit N-Bromsuccinimid wurde das Cyclopenten-2-on-1 (17) in einer radikalisch verlaufenden Reaktion nach HAFNER und GOLIASCH[33] in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff in 4-Stellung bromiert und mit frisch gefälltem Silberoxid in das 4-Hydroxycyclopenten-2-on-1 (19)[33] übergeführt. Diese Verbindung sollte in einer Cyclopropani-

sierungsreaktion in 4-Hydroxy-bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-1 (14) übergeführt werden.



(17) (18) (19)



(19) (14)

Um zu einem Cyclopropanderivat zu gelangen, bieten sich vielseitige Reaktionsmöglichkeiten von Olefinen mit Carbenen an. Die Carbenentwicklung erfolgt dabei durch Photolyse oder Pyrolyse von Keten[38) - 40)] oder Diazomethan[39), 41), 42)]. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß die Carbenreaktionen keine zufriedenstellende Methode zur

---

38) T.G.PEARSON, R.H.PURCELL und G.S.SAIGH, J.chem.Soc. (London) 1938, 409.

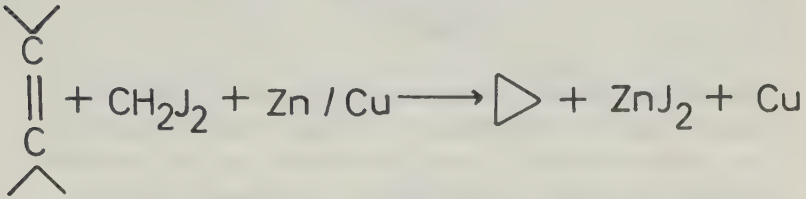
39) H.M.FREYTAG und G.B.KISTIAKOWSKY, J.Amer.chem.Soc. 79, 6373 (1957).

40) H.STAUDINGER und R.ENDLE, Ber.dtsch.chem.Ges. 46, 1437 (1913).

41) E.DOERING, R.G.BOTTERY, R.G.LANGHLIN und N.CHAUDHEVI, J.Amer.chem. Soc. 78, 3224 (1956).

42) F.O.RICE und A.C.GLASEBROCK, J.Amer.chem.Soc. 55, 4329 (1933).

Synthese von Cyclopropanverbindungen darstellen. Die gebildeten Dreiringverbindungen sind meist durch Einschiebungsprodukte verunreinigt und fallen in geringerer Ausbeute an. Eine Methode, die diese Nachteile ausschließt, konnte von SIMMONS und Mitarbeitern[43) - 45)] entwickelt werden. Bei dieser Reaktion werden Olefine durch Einwirkung von Methylenjodid und einer Zink-Kupfer-Legierung in Cyclopropanverbindungen übergeführt:



Über den Mechanismus dieser Reaktion gab es im Laufe der Zeit verschiedene Hypothesen. Die Annahme einer "Carben"-Addition an die olefinische Bindung oder eines Radikalkettenprozesses wurde ebenso entkräftet wie die Deutung des Reaktionsverlaufes über ionische Zwischenstufen: Alle drei Reaktionstypen erklären zwar die Bildung von Cyclopropanderivaten, wurden jedoch wieder fallengelassen, weil sie die Stereospezifität und das Fehlen einer CH-Einschiebungsreaktion nicht erklären konnten. Gerade letztere sollte bei einem Carben-Mechanismus, der über ein sehr energiereiches Methylen als Zwischenstufe verläuft, mit Sicherheit neben der Addition an die Doppelbindung beobachtet werden.

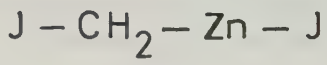
---

43) H.E.SIMMONS und R.D.SMITH, J.Amer.chem.Soc. 80, 5323 (1958).

44) H.E.SIMMONS und R.D.SMITH, J.Amer.chem.Soc. 81, 4256 (1959).

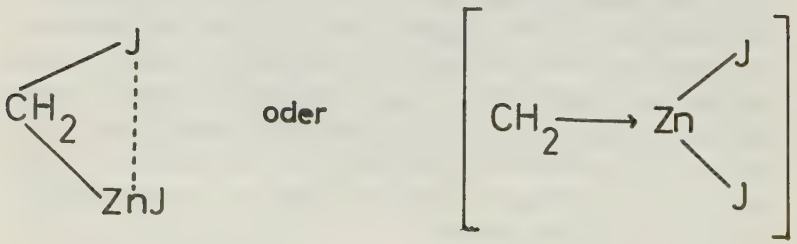
45) H.E.SIMMONS, E.P.BLANCHARD und R.D.SMITH, J.Amer. chem.Soc. 86, 1347 (1964).

Im Zusammenhang mit der Klärung des Mechanismus der Simmons-Smith-Reaktion ist die Frage nach dem Bau und der Stabilität des Jodmethyl-Zinkjodid-Komplexes (20), der bei der Reaktion aus Methylenjodid und einer Zink-Kupfer-Legierung gebildet wird, stark in den Vordergrund getreten.



(20)

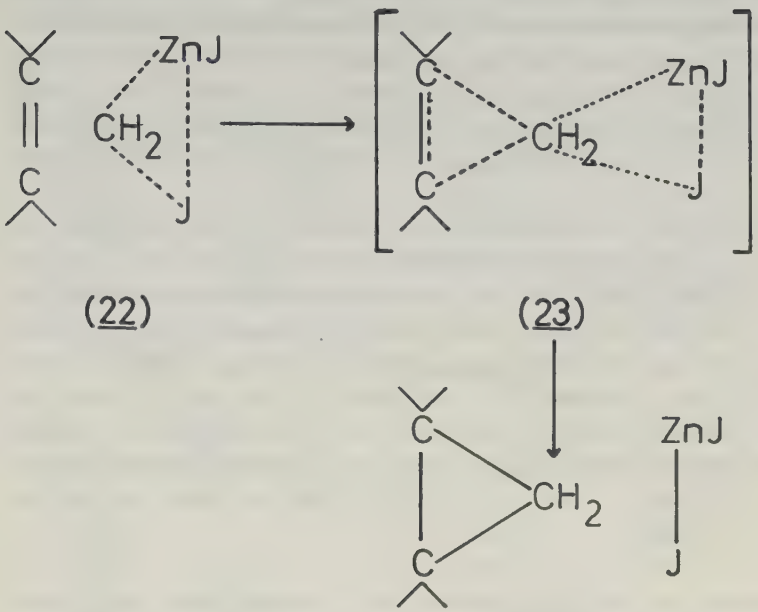
Simmons postulierte einen Mechanismus, der solchen experimentellen Befunden, wie keine Einschiebungsreaktion des Methylens in eine CH-Bindung und das Auftreten von nur einem Dreiringprodukt in stereospezifischer Reaktion, gerecht wurde. Danach stellt das Jodmethyl-Zinkjodid einen Komplex aus Methylen und Zinkjodid mit relativ festen Bindungen dar, dessen Kohlenstoffatom elektrophilen Charakter besitzt (21).



(21)

Die folgende Struktur (22) deutet eine beträchtliche Abschwächung der Kohlenstoff-Jod-und Kohlenstoff-Zink-Bindungen an, während die Bindung zwischen Zink und Jod fester wird. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über

einen Drei-Zentren-Übergangszustand (23).

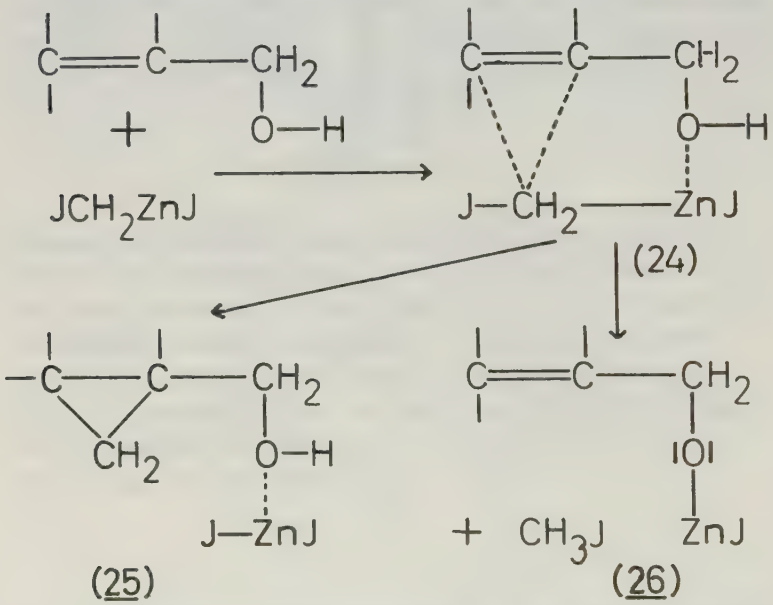


(22) (23)

Während Simmons die Cyclopropanisierungsreaktion an Olefinen durchführte, wandelten DAUBEN und BEREZIN[46] diese von Simmons erarbeitete Methode ab und brachten olefinische, meist cyclische Alkohole zur Reaktion. Sie postulierten dabei einen Mechanismus, der berücksichtigt, daß die Reaktion ohne Ausnahme stereospezifisch verläuft und beim Reaktionsprodukt der Cyclopropanring stets in cis-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe steht, obwohl der Angriff des Jodmethyl-Zinkjodids von der trans-Seite her sterisch günstiger sein sollte. Aus dieser Tatsache schlossen sie, daß sich die Hydroxylgruppe bei der Bildung des Übergangskomplexes beteiligen müsse (24). Aus

46) W.G.DAUBEN und G.H.BEREZIN, J.Amer.chem.Soc. 85, 468 (1963).

diesem Komplex entstehen bei günstiger Geometrie des Moleküls die Dreiringverbindung (25) oder in einer Konkurrenzreaktion Methyljodid und Alkoxyzinkjodid (26):



Der Darstellungsmethode des Zink-Kupfer-Katalysators kommt große Bedeutung zu, da die Aktivität der Legierung gegenüber Methylenjodid entscheidend ist, und davon letztlich das Gelingen der Reaktion abhängt. Legierungen, die man durch gemeinsames Erhitzen von Kupfer und Zink erhielt[47], gaben Cyclopropane in wechselnden Ausbeuten. Simmons und Smith benutzten einen Katalysator, der nach einem Verfahren von HOWARD[48] gewonnen wurde, sehr aktiv war und gute Ergebnisse lieferte. Häufig verwendet wird

47) E.KRAUSE und A.v.GROSSE, "Die Chemie der Metallorganischen Verbindungen", Bornträger, Berlin 1937 (S. 63).

48) T.L.HOWARD, J.Research Natl.Bur.Standards 24, 677 (1940).

eine modifizierte Darstellungsmethode von SHANK und SHECHTER[49], die von Zinkstaub und Kupfersulfat ausgeht. WINSTEIN und SONNENBERG[50] erzielten sehr hohe Ausbeuten mit einem Katalysator, den sie nach einer Vorschrift von HENNION und SHEEHAN[51] dargestellt haben. Diese Darstellungsmethode wurde bei den vorliegenden Cyclopropanisierungsreaktionen angewandt.

Bei der Cyclopropanisierung wurde zunächst ein Verhältnis von 4-Hydroxycyclopenten-2-on-1 (14):Methylenjodid: Katalysator wie 1:2:4 verwendet. Zu dem Zink-Kupfer-Katalysator in absolutem Äther wurde unter Rühren das Methylenjodid zugetropft. Beginnendes Sieden des Äthers war als Zeichen für die Aktivität des Katalysators zu werten, da die Bildung von Jodmethyl-Zinkjodid leicht exotherm verläuft. Dann wurde der Ausgangsstoff, in absolutem Äther gelöst, zugetropft.

Bei den ersten Versuchen konnte schon nach ca. 2-3-stündiger Reaktionsdauer die Entstehung eines polymeren Harzes beobachtet werden, das den Katalysator allmählich zu einer zähen Masse zusammenklumpen ließ. Die leichte Zersetzlichkeit des Ausgangsstoffes führte durch die Einwirkung von Zinkjodid als schwache Lewissäure zu einer Wasserabspaltung in dem Molekül und hatte eine anschließende Reaktion mit dem Jodmethyl-Zinkjodid zu polymeren Produkten zur Folge.

Um doch eine Umsetzung zu ermöglichen, wurde in weiteren Versuchen die Reaktionslösung teils etwas mehr verdünnt und das Verhältnis Ausgangsstoff:Methylenjodid:Katalysator

---

49) R.S.SHANK und H.SHECHTER, J.org.Chemistry 24, 1825 (1959).

50) S.WINSTEIN und J.SONNENBERG, J.Amer.chem.Soc. 83, 3235 und 3244 (1961).

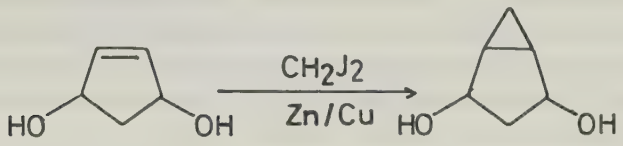
51) G.F.HENNION und J.J.SHEEHAN, J.Amer.chem.Soc. 71, 1964 (1949).

von 1:2:4 nach 1:3:5 und 1:2:3 geändert. Außerdem wurde so verfahren, daß nach dem Zutropfen des Methylenjodids zu dem Katalysator etwa 10-15 Minuten die Reaktionslösung unter Rühren bei 35° gehalten wurde, um die Bildung des Jodmethyl-Zinkjodidkomplexes im Überschuß zu ermöglichen. Dann erst wurde das Olefin langsam dazugetropft und sechs Stunden bei 36° gerührt. Doch immer wieder konnte nur ein Zusammenballen des Katalysators auf Grund polymerer Harzbildung beobachtet werden. Die überstehende, klare Ätherlösung wurde nach Abdampfen des Äthers gaschromatographisch untersucht. Im Gaschromatogramm konnte weder Ausgangsstoff noch ein neu hinzugekommener Stoff beobachtet werden. Nur nicht umgesetztes Methylenjodid war nachweisbar.

Weitere Versuche, in denen der Ausgangsstoff zusammen mit Methylenjodid in Äther zu dem Katalysator zugetropft wurde, führten ebenfalls nicht zu dem gewünschten Erfolg.

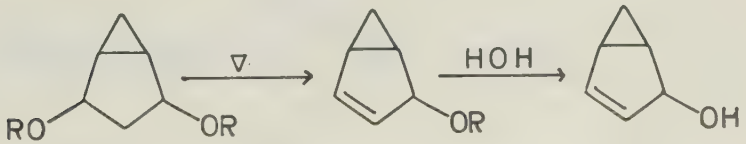
II. Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5.

Um für die Cyclopropanisierungsreaktion ein stabileres Ausgangsprodukt zu erhalten, wurde die Keto-Gruppe im 4-Hydroxy-cyclopenten-2-on-1 (19) durch eine OH-Gruppe ersetzt und das erhaltene Cyclopenten-1-diol-3,5 (27) zur Cyclopropanisierung eingesetzt. Der Ersatz der Keto-Gruppe durch die alkoholische Gruppe brachte zudem noch den Vorteil, daß eine elektronensaugende Gruppe durch eine elektronenspendende Gruppe ausgetauscht wurde. Nach Beobachtungen von SIMMONS und SMITH[43] tritt dadurch Begünstigung einer Methylenaddition an die CC-Doppelbindung ein.



(27) (28)

Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 (28) hätte in einer E_2-Eliminierungsreaktion (z. B. durch Pyrolyse der entsprechenden Ester (29a+b) und anschließende Hydrolyse) in ein Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) übergeführt werden können.

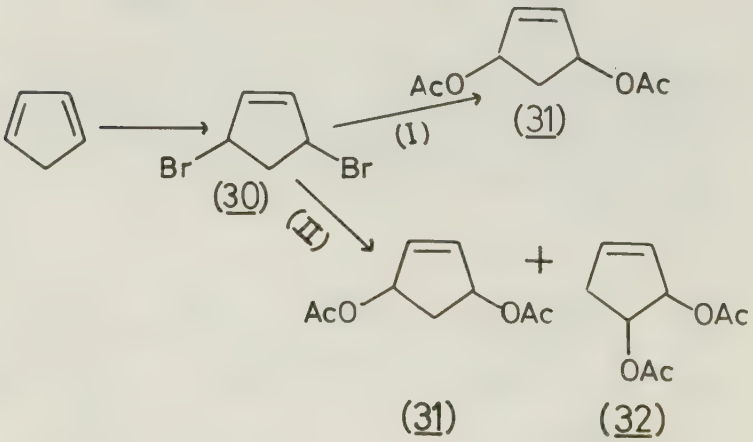


(29) (6)

(29a) $R = CH_3CO-$

(29b) $R = O_2N-C_6H_4-CO-$

Zur Darstellung von Cyclopenten-1-diol-3,5 (27) wurde frisch destilliertes, monomeres Cyclopentadien bei -25 bis -35° in Petroläther (Sdp. 35-60°) in einer 1.4-Additionsreaktion bromiert[52]. Das sich bildende cis-3,5-Dibromcyclopenten-1 (30) fiel bei dieser Temperatur sofort kristallin aus. Nach der von OWEN und SMITH[53] beschriebenen Methode wurde die Bromverbindung (30) mit Tetraäthylammoniumacetat[54] in trockenem Aceton zu Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) umgesetzt (I). Die Beobachtung der Autoren, daß diese Methode ausschließlich zum cis-Cyclopenten-1-diacetat-3,5 führe, konnte nicht bestätigt werden. In mehreren Versuchen wurde stets ein Isomerengemisch aus gleichen Teilen cis- und trans-Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) isoliert. Bei der Verwendung von Kaliumacetat oder Silberacetat in Eisessig bildete (II) sich neben cis-trans-Cyclopenten-diacetat-3,5 in einer anionischen Umlagerungsreaktion[53] außerdem noch das in 3,4-Stellung substituierte Produkt (32).



52) W.G.YOUNG, H.K.HALL und S.WINSTEIN, J.Amer.chem.Soc. 78, 4338 (1956).

53) L.N.OWEN und P.N.SMITH, J.chem.Soc.(London) 1952, 4035.

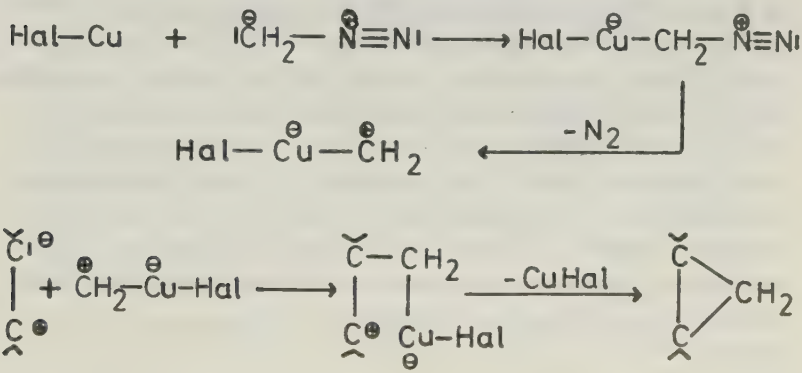
54) J.STEIGMANN und L.P.HAMMET, J.Amer.chem.Soc. 59, 2536 (1937).

a. Versuche zur Darstellung des Essigsäureesters von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5.

Mit dem cis-trans-Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) bot sich ein Ester des Cyclopenten-1-diols-3,5 (27) an, der durch Cyclopropanisierung in das Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiacetat-3,5 (29a) übergeführt werden sollte.

Die Cyclopropanisierung erfolgte nach der Methode von DAUBEN und BEREZIN[46] und einem modifizierten Katalysator nach HENNION und SHEEHAN[51]. In mehreren Versuchen, wobei die Konzentration der Lösungen geändert und mit wechselndem Überschuß an Organozinkverbindung gearbeitet wurde, konnte praktisch keine Umsetzung erzielt werden. Deswegen wurde ein weiterer Weg zur Cyclopropanisierung von Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) eingeschlagen: Die kupfersalzkatalysierte Diazomethanreaktion.

Den Mechanismus dieser Reaktion kann man sich nach Eu. MÜLLER[55), 56)] wie folgt vorstellen:



55) Eu.MÜLLER und H.FRICKE, Liebigs Ann.Chem. 661, 38 (1963).

56) Eu.MÜLLER, H.KESSLER, H.FRICKE und H.SUHR, Tetrahedron Letters (London) 1963, 1047.

Es wird angenommen, daß der Primärschritt der Reaktion in der Anlagerung des Diazomethans an das Kupferhalogenid besteht. Das Diazomethan dürfte dabei in der mesomeren Form reagieren, in der es in der Lage ist, mit seinem nucleophilen Kohlenstoffatom die Elektronenschale des Kupfers aufzufüllen. Gleichzeitig oder anschließend daran erfolgt Abspaltung von Stickstoff unter Bildung eines desaktivierten, elektrophilen "Carben-Metallsalzkomplexes", der in einer elektrophilen Reaktion an der aufpolarisierten Doppelbindung des Olefins angreift. Unter Abspaltung des Kupferhalogenids stabilisiert sich das Primärprodukt zur Cyclopropanverbindung.

Ein Versuch mit Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) ergab nach 7-stündiger Reaktionsdauer eine unbefriedigende Umsetzung mit weniger als 5% Ausbeute. Ein Wiederholungsversuch derselben Dauer, in welchem anschließend noch eine 0,6 molare, ätherische Diazomethanlösung zugetropft wurde, brachte keine Verbesserung der Ausbeute.

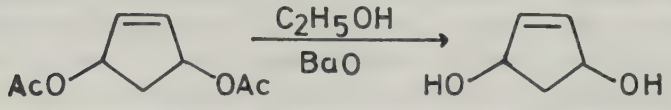
Die Gründe für das Mißlingen der Anlagerungsreaktion - sowohl bei der Methode nach DAUBEN[46)] als auch bei der Reaktion mit Diazomethan - waren einmal in dem Elektronensog der benachbarten Acetoxygruppen, zum anderen in der sterischen Hinderung des elektrophilen Agens zu suchen. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei Cyclopropanisierungsreaktionen an Cyclopenten-2-ol-1 und Cyclopenten-2-yl-acetat-1 gemacht[57)]: Aus Cyclopenten-2-ol-1 hatte sich in 70proz. Ausbeute Bicyclo-(3.1.0.)-hexanol-2 gebildet, während Cyclopenten-2-yl-acetat-1 nicht umgesetzt werden konnte.

---

57) H.ALLMENDINGER, Dissertation Tübingen 1968.

b. Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 durch Cyclopropanisieren von Cyclopenten-1-diol-3,5 (27).

Da das Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) nicht in das Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-diacetat-3,5 übergeführt werden konnte, wurde es mit Bariumoxid in äthanolischer Lösung zu Cyclopenten-1-diol-3,5 (27) hydrolysiert[58].



(31) (27)

Cyclopenten-1-diol-3,5 (27) war ein dickflüssiges, in Äther nahezu unlösliches Öl. Dagegen löste es sich leicht in hydrophilen Lösungsmitteln wie Methanol, Aceton, Dioxan und Tetrahydrofuran.

SIMMONS und SMITH stellten bei ihren Cyclopropanisierungsversuchen keine systematischen Studien über den Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf den Reaktionsverlauf an. Einige weitere Versuche, die sie in Äthylacetat, Äthylenglykoldimethyläther und Tetrahydrofuran durchführten, zeigten, daß sich in einer Nebenreaktion kristallines $CH_2(ZnJ)_2$ bildete, und die Ausbeuten an cyclopropanisierten Produkten schlechter waren. Gemischte Lösungsmittel - wie Äther und Tetrahydrofuran - brachten keine wesentlichen Vorteile[44].

Der erste Cyclopropanisierungsversuch mit Cyclopenten-1-diol-3,5 (27) wurde in absolutem Tetrahydrofuran durchgeführt; dabei konnte der Reaktionsablauf im ersten Schritt - der Bildung von Jodmethylzinkjodid - schlecht kontrolliert

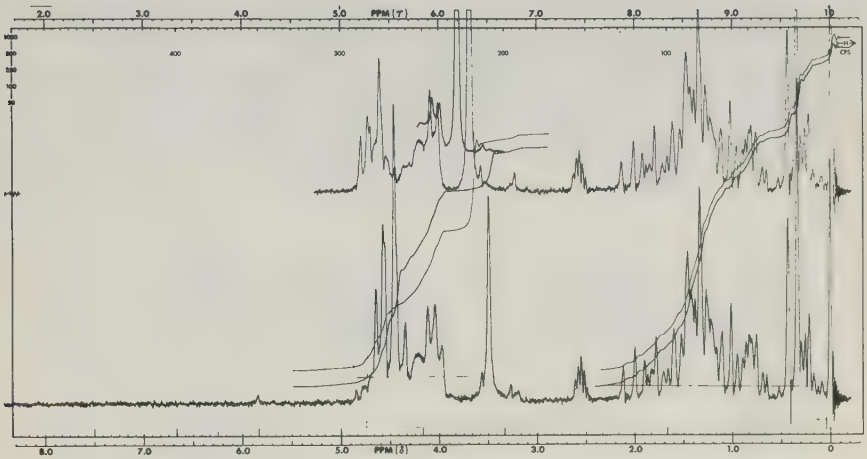
58) C.H.DEPUY und E.F.ZAWESKI, J.Amer.chem.Soc. 81, 4920 (1959).

werden. Während des Zutropfens von Methylenjodid zu dem Zink-Kupferkatalysator in Tetrahydrofuran konnte - infolge des höheren Siedepunktes von Tetrahydrofuran - keine exotherme Reaktion beobachtet werden. Als dann Cyclopenten-1-diol-3,5 (27), in absolutem Tetrahydrofuran gelöst, zugetropft wurde, verlief die Reaktion während des Tropfvorganges so stark exotherm, daß der Reaktionskolben gekühlt werden mußte. Nach 6-stündiger Reaktionsdauer war der sonst lockere und pulvrige Katalysator in eine schmierige Masse übergegangen, d. h. es war Polymerisation der beteiligten Stoffe eingetreten. Eine anschließende gaschromatographische Analyse erbrachte, daß keine Umsetzung stattgefunden hatte.

Beim zweiten Cyclopropanisierungsversuch wurde deswegen der Zink-Kupferkatalysator in absolutem Äther mit Methylenjodid versetzt, und nach kurzer Reaktionsdauer wurde Cyclopenten-1-diol-3,5 (27), gelöst in absolutem Tetrahydrofuran und Äther, langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde noch fünf Stunden bei einer Temperatur von 40° gehalten. Die gaschromatographische Analyse ergab, daß eine Umsetzung zu cis-trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 (28) in 70proz. Ausbeute erfolgt war. Die Isolierung des neu gebildeten Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiols-3,5 (28) erfolgte durch präparative Gaschromatographie. Der Strukturbeweis wurde durch die Kernresonanzspektroskopie erbracht: Das Signal für die zwei vinylischen Protonen der Ausgangssubstanz bei τ = 4,2 war verschwunden, dafür waren im Bereich von τ = 9-10 zwei Protonen der CH_2-Gruppe des Cyclopropanringes neu hinzugekommen. Zwischen τ = 7,8 und τ = 9 war ein Multiplett zu erkennen, dessen Integration vier Protonen ergab: Es waren die Signale für zwei tertiäre Protonen an den Brückenkopf-C-Atomen und zwei Protonen der CH_2-Gruppe im Cyclopentanring. Im Bereich zwischen τ = 5,2 und τ = 6.1 lagen die Signale für zwei tertiäre Cyclopentanringprotonen und einem Proton der OH-

Gruppe. Die zweite OH-Gruppe war nach höherem Feld verschoben und ergab bei τ = 6,5 ein Signal.

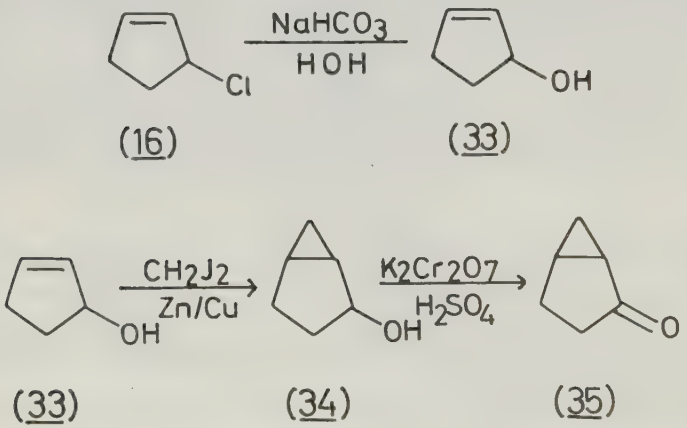
Dieser Syntheseweg wurde wegen Abschnitt IV nicht weiter verfolgt.



NMR-Spektrum von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 (28) in deuteriertem Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel.

III. Versuche zur Darstellung von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 über Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 als Zwischenstufe.

Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 (35) wurde nach folgendem Schema dargestellt:



Aus monomerem Cyclopentadien und Chlorwasserstoff wurde Cyclopenten-2-ylchlorid (16) dargestellt, das in schwach alkalischem Milieu zu Cyclopenten-2-ol (33) hydrolysiert wurde[28]. Mit Methylenjodid und Zink-Kupfer-Legierung als Katalysator wurde der ungesättigte Alkohol in Bicyclo-(3.1.0.)-hexanol-2 (34) übergeführt[57] und dieses in schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung zum entsprechenden Keton (35) oxydiert.

Trotz der anfangs beschriebenen Schwierigkeiten, ein ungesättigtes Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 (5) zu isolieren, wurden zwei weitere Wege eingeschlagen, die über Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 (35) als Zwischenstufe zum Homocyclopentadienon (5) führen sollten.

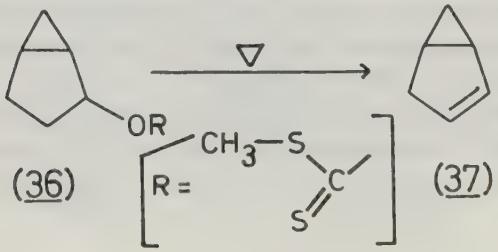
Dies erfolgte einmal, indem das Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 (35) mit Selendioxid in tertiärem Butanol als Lösungsmittel oxydiert wurde. Die bei dieser Reaktion entstandenen Stoffe wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert. Aus den Infrarotspektren der einzelnen isolierten Substanzen konnte jedoch entnommen werden, daß sich der Dreiring während der Reaktion geöffnet hatte.

Die andere Möglichkeit, das Keton in eine ungesättigte Ketoverbindung überzuführen, bestand darin, in α-Stellung zu chlorieren und anschließend Chlorwasserstoff zu eliminieren.

Die Chlorierung des Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 erfolgte in absolutem Methanol in einer radikalisch verlaufenden Reaktion. Die gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte ergab einen uneinheitlichen Verlauf der Reaktion, in welcher sich mehrere Stoffe in unterschiedlichen Mengen gebildet hatten. Die einzelnen Stoffe wurden nicht isoliert, da durch den uneinheitlichen Reaktionsverlauf angenommen werden mußte, daß eine Öffnung des Dreiringes erfolgt war.

IV. Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1.

Als Ausgangsstoff diente Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 (37), das auf folgendem Wege dargestellt wurde:



Bicyclo-(3.1.0.)-hexanol-2 (34) wurde nach einem von ALEXANDER und MUDRAK[59] beschriebenen Verfahren in das Methylxanthogenat (36) übergeführt und nach FREEMAN[60] in einer normalen Destillationsapparatur unter Begasung mit Stickstoff bei einer Temperatur von 155° pyrolysiert. Die dabei entstehenden Stoffe destillierten bei dieser Temperatur über und wurden in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Eine erneute fraktionierte Destillation des erhaltenen Produktes ergab gaschromatographisch einheitliches Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 (37).

Um diesen olefinischen, bicyclischen Kohlenwasserstoff in das entsprechende Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) überführen zu können, mußte eine geeignete Oxydationsmethode gefunden werden.

1. Die Selendioxidreaktion.

Präparative Methoden erlangen in der organischen Chemie

---

59) E.R.ALEXANDER und A.MUDRAK, J.Amer.chem.Soc. 72, 1810 (1950).

60) P.K.FREEMAN, M.F.GROSTIC und F.A.RAYMOND, J.org. Chemistry 30, 771 (1965).

vor allem dann Bedeutung, wenn es sich um spezifische Reaktionen handelt, deren Anwendungsbereich und Endergebnis sich empirisch möglichst sicher voraussagen läßt. Die Gruppe der Oxydationsmittel weist im allgemeinen keine besondere Selektivität ihrer Vertreter auf. Vor allem sind die anorganischen Vertreter, wie Chromsäure, Salpetersäure und Permanganat, durch einen relativ breiten Bereich ihrer Anwendbarkeit sowie ihrer Reaktionsprodukte gekennzeichnet. Daher läßt der Wunsch nach eindeutig wirkenden Oxydationsmitteln, deren Anwendungsmöglichkeit aus Strukturformeln ablesbar ist, das Interesse an solchen Methoden in den Vordergrund treten. Ein Oxydationsmittel, dessen Bedeutung gerade in der oben angedeuteten Richtung liegt, ist das Selendioxid[61].

Es ist schon seit langem bekannt, daß Selendioxid bzw. die selenige Säure mit organischen Substanzen unter Abscheidung von Selen reagieren kann. Die erste praktische Anwendung fand das Selendioxid bei der Oxydation von 2-Methylbenzanthron zu Benzanthron-2-aldehyd nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie[62] aus dem Jahre 1930. 1932 veröffentlichten RILEY, MORLEY und FRIEND[63] allgemein gehaltene Versuche über die Oxydation von Carbonylverbindungen mit seleniger Säure. Sie zeigten, daß man in einfachster Weise Aldehyde und Ketone, die eine α-ständige Methyl- oder Methylengruppe enthalten, zu 1,2-Dialdehyden, 1,2-Diketoaldehyden oder 1,2-Diketonen oxydieren kann. Da Oxydationsreaktionen dieser Art sonst nur auf umständlichen Wegen, etwa über die Isonitroso-Verbindungen, durchgeführt werden konnten, war damit bereits ein erheblicher Fortschritt erzielt. Kurz darauf zeigten

---

61) N.RABJOHN, Organic Reactions 5, 331 (1952).

62) I.G.FARBENINDUSTRIE A.G., Brit.Pat.347 743 (1930).

63) H.C.RILEY, J.F.MORLEY und N.A.FRIEND, J.chem.Soc. (London) 1932, 1875.

SCHWENK und BORGWARDT[64], daß das Oxydationsmittel auch cyclische Olefine mit α-ständiger Methylengruppe zu oxydieren vermag. TRUCHET[65] gelang es, aliphatische Acetylenkohlenwasserstoffe in α-Stellung zu Alkoholen zu oxydieren, und schließlich fanden ALDER und STEIN[66], daß die Art und Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte sich häufig durch verschiedene Lösungsmittel und Verdünnungsmittel beeinflussen ließ. Als Lösungsmittel sind verwendet worden: Alkohole, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Benzol, Cyclohexan, Nitrobenzol u. a. mehr. Bei der Verwendung von Alkoholen hat man fast immer damit zu rechnen, daß diese mit in Reaktion treten und die Bildung von Äthern veranlassen, während mit Wasser als Lösungsmittel α-ß-ungesättigte Alkohole und Ketone entstehen; letztere werden dabei wahrscheinlich aus den primär entstehenden Alkoholen in einem weiteren Oxydationsschritt gebildet. Eisessig als Lösungsmittel führt gelegentlich zu Gemischen von Oxydationsprodukten, da er z. T. acetylierend in die Reaktion eingreift[66]. Bei Verwendung von Essigsäureanhydrid fallen die Oxydationsprodukte ausschließlich als Ester an.

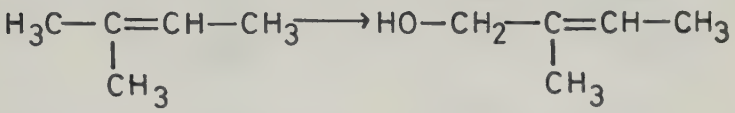
2. Allyloxydation durch Selendioxid.

An Hand mehrerer Arbeiten kann gezeigt werden, daß die Selendioxidreaktion mit Alkenen zu einer Oxydation in Allylstellung führt, wobei das entstehende Produkt von der Art des Lösungsmittels abhängig ist.

Die Oxydation einer α-ständigen Methylgruppe in ali-

64) E.SCHWENK und E.BORGWARDT, Ber.dtsch.chem.Ges. 65, 1601 (1932).
65) C.R.TRUCHET, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 196, 706 (1933).
66) K.ALDER und G.STEIN, Liebigs Ann.Chem. 504, 205 (1933).

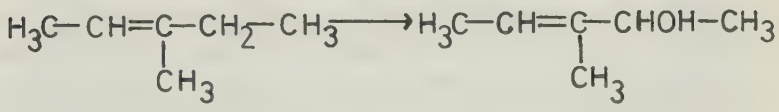
phatischen Olefinen konnte GUILLEMONAT[67] bei der Reaktion von 2-Methyl-buten-2 (38) mit Selendioxid beobachten:



(38) (39)

Die Oxydation verläuft gemäß der Regel, die auch sonst bei Selendioxidreaktionen beobachtet wurde, daß nämlich bei Anwesenheit von zwei Methyl- oder Methylengruppen in α-Stellung zu einer substituierten Doppelbindung diejenige Methyl- oder Methylengruppe bevorzugt oxydiert wird, die an dem am meisten substituierten Kohlenstoffatom der Doppelbindung sitzt.

Am Beispiel der isomeren Methylpentene zeigt sich, daß die Methylengruppe meist leichter angegriffen wird als die Methylgruppe, denn 3-Methyl-penten-2 (40) geht bei der Behandlung mit Selendioxid in 3-Methyl-penten-2-ol-4 (41) über[68],



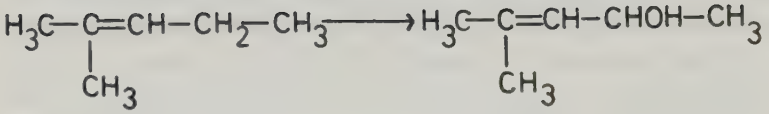
(40) (41)

2-Methyl-penten-2 (42) dagegen in 2-Methyl-penten-2-ol-4 (43)[67]:

---

67) A.GUILLEMONAT, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 200, 1416 (1935).

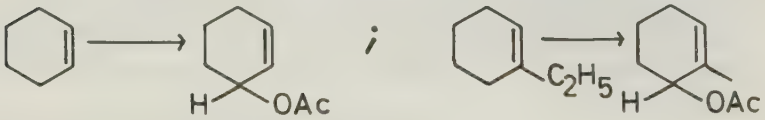
68) A.GUILLEMONAT, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 201, 904 (1935).



(42) (43)

In beiden Fällen erfolgte - unabhängig von der Stellung des substituierten Kohlenstoffatoms - ausschließlich Angriff an der Methylengruppe.

Eine weitere Regel für die Selendioxidoxydation ergab sich aus den Arbeiten, die Guillemonat an cyclischen Olefinen durchführte; befindet sich die Doppelbindung in einem Ring, so findet - wenn die Voraussetzungen dafür vorhanden sind - Oxydation innerhalb des Ringes statt. So wurde Cyclohexen (44)[69] acetylierend zu Cyclohexenylacetat (47)[67] oxydiert.



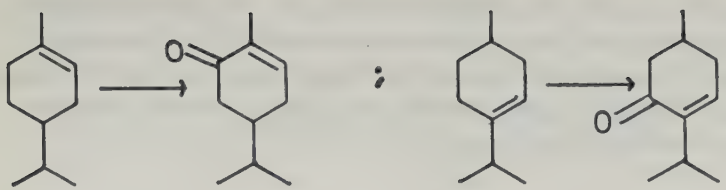
(44) (45) (46) (47)

BORGWARDT und SCHWENK[70] erhielten aus Menthen-1 (48) mit Selendioxid Menthen-1-on-3 (49), während Menthen-3 (50) in Menthen-3-on-5 (51)[70] überging.

---

69) A.GUILLEMONAT, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 205, 67 (1937).

70) E.BORGWARDT und E.SCHWENK, J.Amer.chem.Soc. 56, 1185 (1934).



(48) (49) (50) (51)

3. Reaktionsmechanismus der Selendioxidoxydation.

Obwohl Selendioxidoxydationen von Menthen-1 (48) mehrmals beschrieben worden sind[69), 70)], wurde über die optische Drehung des entstandenen Produktes Menthen-1-on-3 (49) nichts ausgesagt. WIBERG und NIELSEN[71)] konnten feststellen, daß die Oxydation mit Selendioxid dabei zu 45-55% unter Erhaltung der Konfiguration verlief.

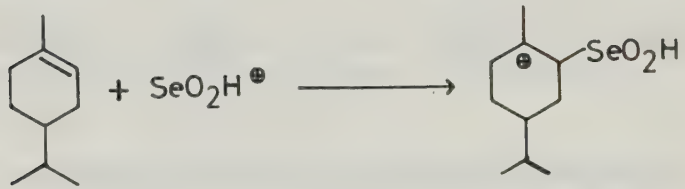
Diese Beobachtung kann durch zwei verschiedene Reaktionsmechanismen erklärt werden. Einmal kann direkter Angriff an der Methylen-Gruppe erfolgt sein; dies ist aber aus folgenden Gründen unwahrscheinlich: Erstens wäre es schwierig damit zu erklären, warum ein disubstituiertes Ende einer Doppelbindung einen so bedeutenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausübt. Zweitens könnte die Allylverschiebung, die bei Verbindungen mit endständiger Doppelbindung stattfindet, nicht erklärt werden.

Die andere Möglichkeit bestünde in einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus folgender Art. Selendioxid liegt in einem wässrigen Lösungsmittel als selenige Säure (H_2SeO_3) vor. In saurem Milieu liegt sie in der protonisierten Form als $H_3SeO_3^+$ oder als $HSeO_2^+$ vor.

---

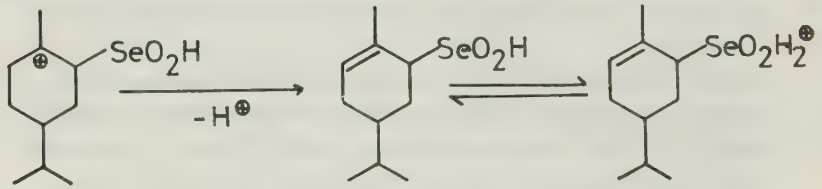
71) K.WIBERG und S.D.NIELSEN, J.org.Chem. 29, 3353 (1964).

Die genaue Form ist unbekannt und soll für die weitere Betrachtung als $HSeO_2^+$ angenommen werden[71]. Im ersten Schritt findet Addition an die Doppelbindung statt, in der Weise, daß $HSeO_2^+$ an das weniger substituierte Ende der Doppelbindung geht (52 → 53).



(52) (53)

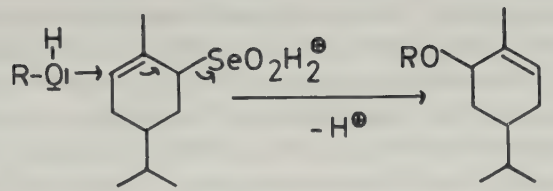
Nach der Additionsreaktion kann Abspaltung eines Protons erfolgen, wobei ein substituiertes Alken als Zwischenstufe entsteht (53; 54a; 54b).



(53) (54a) (54b)

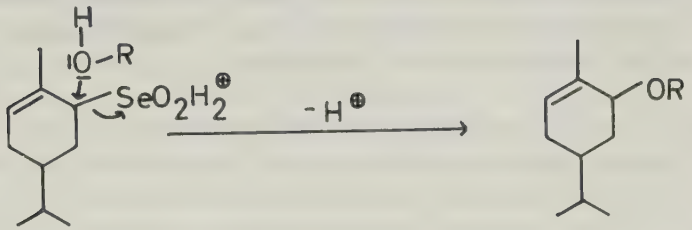
Für den nächsten Schritt gibt es mehrere Möglichkeiten. Erstens kann mit dem Lösungsmittel eine Konkurrenzreaktion zwischen SN_2' und SN_2 eintreten, die einmal zur Konfigurationserhaltung, im letzteren Fall zur Konfigurationsumkehr führen würde (55, 56).

SN_2'-Reaktion:



(55) (56)

SN_2-Reaktion (57; 58):



(57) (58)

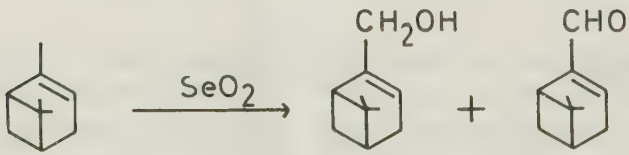
Eine SN_2'-Reaktion würde die Entstehung stereoisomerer Produkte erklären, die in den meisten Fällen gebildet werden, während aus sterischen Gründen SN_2-Reaktion bei Verbindungen mit endständiger CC-Doppelbindung stattfinden müßte.

Eine andere Möglichkeit ist die, daß SN_2'- und SN_1-Reaktion miteinander konkurrieren. Bei einer SN_1-Reaktion würde sich im Primärschritt ein symmetrisches Allylkation bilden, das im Sekundärschritt racemische Produkte entstehen lassen würde. Diese Formulierung hat den Vorteil, daß sie den wesentlich niedrigeren Grad der

Erhaltung der Chiralität erklärt, wenn die Reaktion in Essigsäure oder wässrigem Dioxan durchgeführt wird. In einem Lösungsmittel mit niedrigerer Nucleophilie als die von wässrigem Äthanol wäre ein SN_2'-Prozess unwahrscheinlich, während SN_1-Reaktion in überwiegendem Maße stattfinden sollte. Eine geringere Erhaltung der Chiralität könnte auch erwartet werden, wenn das intermediär sich bildende Allylkation durch zusätzliche elektronenspendende Gruppen stabilisiert wird.

Der Reaktionsmechanismus erklärt ebenfalls die Bildung eines selenenthaltenden Produktes[72], das aus zwei Mol Kohlenwasserstoff und einem Mol Selendioxid entsteht. Der primär entstehende Komplex aus Allylkation und seleniger Säure könnte mit einem weiteren Mol Kohlenwasserstoff in derselben Weise reagieren.

Obwohl der erläuterte Reaktionsmechanismus für die Selendioxidoxydationen die meisten experimentellen Befunde erklärt, ist er doch im Fall des α-Pinens (59) unbefriedigend. Die Oxydationsprodukte sind hier Myrtenol (60) und Myrtenal (61)[73].



(59) (60) (61)

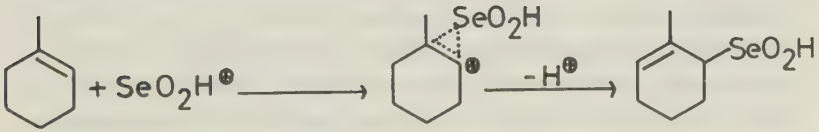
Wenn hierbei der Zwischenzustand mit einem Carbonium-

72) T.W.CYMPBELL, H.G.WALKER und G.M.COPPINGER, Chem. Rev. 50, 279 (1952).

73) G.DUPONT und W.ZACHAREWICZ, Bull.soc.chim.France 2, 533 (1935).

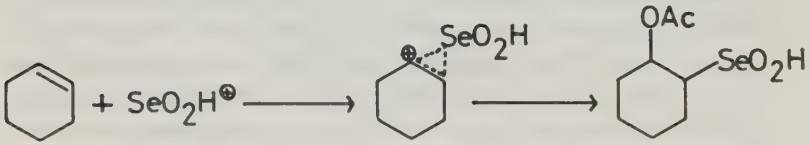
Kation durchlaufen wird, das in Nachbarschaft zum Cyclobutanring steht, sollte entweder Ringöffnung oder eine Umlagerungsreaktion erwartet werden. Da diese Reaktions-Produkte, die auf Ringöffnung oder Umlagerung hindeuten, in nur geringen Mengen anfallen, kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden. Trotzdem aber kann die Allylselenige Säure als Zwischenprodukt postuliert werden, wenn man die Möglichkeiten betrachtet, die zu ihrer Entstehung führen. Einmal kann sich die Addition der selenigen Säure und die Abspaltung eines Protons in einem S_{γ}nchronprozeß vollziehen, wodurch Ringöffnung oder Umlagerung der Produkte vermieden würde. Zum anderen - und das ist wohl die wahrscheinlichste Möglichkeit - dürfte eine Umlagerungsreaktion oder Ringöffnung im α-Pinen recht schwierig sein, da es sich in dem intermediär gebildeten Kation um ein tertiäres Carboniumion handelt. Dies entspräche der Beobachtung, die bei Solvolysereaktionen mit Cyclopropylcarbinyl- und Cyclopropyldialkylcarbinylderivaten gemacht wurde. Während bei Cyclopropylcarbinylderivaten umgelagerte Produkte oder Produkte mit geöffnetem Ring entstehen, ist dies bei Cyclopropyldialkylcarbinylderivaten nicht der Fall.

Der Primärschritt, die Addition von seleniger Säure an die Doppelbindung, kann daher folgendermaßen formuliert werden (62 → 63):



(62) (63) (64)

Da ein C-Atom tertiär ist, kann durch Ablösen eines Protons direkt allylselenige Säure (64) gebildet werden. Ist die Ablösung eines Protons aber erschwert - wie im folgenden Fall - dann wird ein Acetat-Ion addiert, wobei Bildung von ß-acetoxyseleniger Säure eintritt (65, 66, 67):



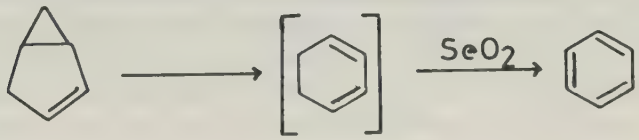
(65) (66) (67)

4. Darstellung von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1.

In den folgenden Versuchen, das Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 (37) mit Hilfe von Selendioxid in das Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) überzuführen, wurde wässriges Dioxan als Lösungsmittel verwendet. Die Lösung der selenigen Säure durfte nicht zu stark sauer reagieren, um ein Öffnen des Dreiringes im Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 (37) zu vermeiden. Sie wurde mit einem p_H-Wert von 5-6 im Verlauf von zwei Stunden langsam unter Rühren zu einer Lösung von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 in wässrigem Dioxan getropft. Eine Anfangstemperatur von 65° hat sich für den Reaktionsverlauf als günstig erwiesen. Der Anteil gebildeter polymerer Stoffe war dabei ohnehin schon sehr hoch. Bei Temperaturerniedrigung schritt die Reaktion so langsam voran, daß eine Verdoppelung der Reaktionsdauer nötig gewesen wäre, um den Ausgangsstoff umsetzen zu können. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer aber hatte wiederum eine starke Zunahme polymerer Produkte zur Folge. Bei Temperaturerhöhung konnte gaschroma-

tographisch nachgewiesen werden, daß das sich zunächst bildende Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) wieder zersetzte.

Nach einer Reaktionszeit von 22 Stunden wurde die Reaktionslösung über eine 10 cm-lange, mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Säule gereinigt und gaschromatographisch untersucht. Dabei konnte mit Hilfe von Mischproben nachgewiesen werden, daß sich in einer Nebenreaktion Benzol gebildet hatte. Vermutlich war Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 (37) unter Öffnung des Dreiringes isomerisiert und mit Selendioxid sofort zu Benzol dehydriert worden (37, 68, 69).



(37) (68) (69)

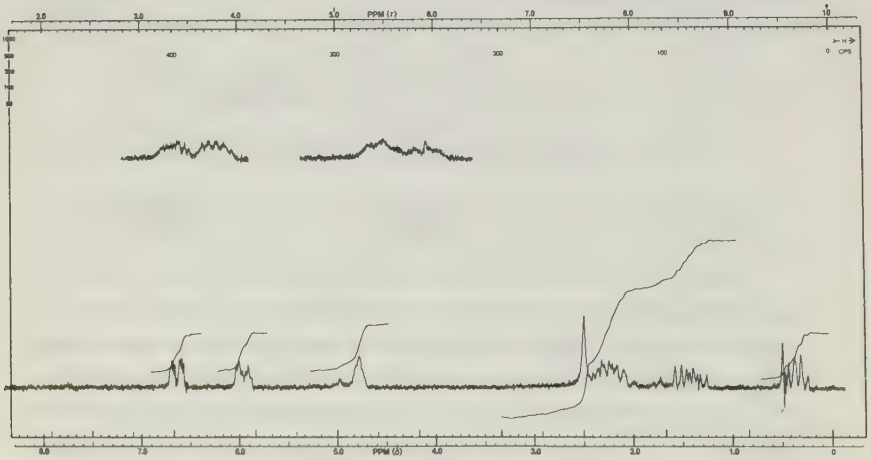
Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand einer Destillation unterworfen. Die gaschromatographische Analyse ergab, daß Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) zu 40% und weitere, z. T. sehr viel höher siedende Produkte, die nicht näher untersucht wurden, entstanden waren.

Der Strukturbeweis des durch präparative Gaschromatographie isolierten Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) erfolgte mit Hilfe der Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie.

Das Kernresonanzspektrum ergab zwei vinylische Protonen im Bereich von τ = 3,9 und 4,6, ein tertiäres Proton am Fünfring bei τ = 5,7, ein OH-Signal bei τ = 7,9, zwei

weitere tertiäre Protonen an den Brückenkopf-C-Atomen im Bereich von τ = 8-8,5, zwei Protonen der CH_2-Gruppe am Cyclopropanring bei τ = 8,5-9,3 und von τ = 10-10,3.

Das Infrarotspektrum zeigte - im Vergleich mit dem Spektrum des Ausgangsstoffes Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 (37) - bei 3580 cm^{-1} eine Bande für die neu hinzugekommene Hydroxylgruppe. Die Doppelbindung konnte nicht erkannt werden, da sie im Absorptionsbereich für Schwefelkohlenstoff lag. Die Banden bei 1020 und 3055 cm^{-1} waren charakteristisch für den Cyclopropanring.



NMR-Spektrum von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 in CS_2.

V. Oxydationsversuch mit Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1.

Da die Oxydation des säureempfindlichen Alkohols nach den üblichen Methoden ausschied, wurde das besonders schonende Verfahren nach PARTCH[74] mit Bleitetraacetat in trockenem Pyridin benutzt. Eine anschließende gaschromatographische Untersuchung (4m-K-Säule, 160°) ergab, daß der Ausgangsstoff bis auf kleine Spuren verschwunden war, und sich neben mehreren uneinheitlichen, leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen noch ein neuer Stoff geringerer Ausbeute gebildet hatte, dessen Retentionszeit um 40% größer war als die des Ausgangsstoffes, wodurch mit Sicherheit angenommen werden konnte, daß das erwartete Keton nicht entstanden war. Die Bildung leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, wie sie zum größten Teil gebildet wurden, weist auf Zersetzung des Alkohols während der Oxydationsreaktion hin.

---

74) R.E.PARTCH, Tetrahedron Letters (London) 1964, 3071.

VI. Zusammenfassung.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) konnte auf präparativem Wege dargestellt und mit Hilfe der Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie eindeutig identifiziert werden. Die Synthese erfolgte in einer Oxydationsreaktion mit Selendioxid, ausgehend von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 (37).

2. Es konnte gezeigt werden, daß 4-Hydroxycyclopenten-2-on-1 (19) bei Cyclopropanisierungsreaktionen nach Simmons-Smith durch den Katalysator, der als schwache Lewissäure wirkt, unter Abspaltung von Wasser zersetzt wird.

3. Durch Cyclopropanisierungsversuche an Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) und Cyclopenten-1-diol-3,5 (27) konnte der Einfluß von Nachbargruppen auf den Verlauf der Reaktion bestätigt werden. Während Acetylgruppen durch ihre elektronensaugende Wirkung sowie durch sterische Behinderung die Methylenaddition an eine Doppelbindung unter Dreiringbildung verhindern, begünstigen Hydroxylgruppen die Cyclopropanisierungsreaktion. So konnte nach der Methode von SIMMONS und SMITH[43)-45)] in 70proz. Ausbeute Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 (28) dargestellt, und die Struktur mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie bewiesen werden.

4. Die Selendioxidreaktion von Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-on-2 (35) führte nicht zu dem dehydrierten Produkt Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 (5), sondern ergab nur Produkte ohne Dreiring.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

Beschreibung der Versuche.

I. Versuche zur Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 (5).

1. Cyclopenten-2-ylchlorid (16)[28].

In 560 ccm (7 Mol) monomeres Cyclopentadien (15) wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung trockenes Chlorwasserstoffgas 6-8 Stunden lang eingeleitet. Überschüssige, freie Salzsäure wurde in einer Vakuumdestillation entfernt, und das entstandene Cyclopenten-2-ylchlorid (16) bei 30° und einem Druck von 20 Torr überdestilliert. Die Vorlage wurde mit Eis-Kochsalz unter 0° gehalten. Die Ausbeute betrug 210 g (25% d. Th.).

Bei Zimmertemperatur verharzte das destillierte Produkt sehr schnell zu einer grün-schwarzen Masse. Um Verluste zu vermeiden, wurde das rohe Produkt bei 25° i. Vak. von der freien Salzsäure entbunden und in der nächsten Stufe weiterverarbeitet.

2. Cyclopenten-2-on-1 (17)[28].

380 g (2,8 Mol) Cyclopenten-2-ylchlorid (16) wurden langsam zu einer Lösung von 350 g Natriumdichromat und 2 l Wasser unter starkem Rühren getropft. Die Lösung wurde dabei unter 0° gehalten. Dann wurden 550 ccm 50proz. Schwefelsäure langsam unter Kühlen zugesetzt, um den teilweise kristallin abgeschiedenen Chromkomplex des Ketons zu zerstören. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Kochsalz gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Natriumbikarbonat entsäuerten

und über Kalziumchlorid getrockneten Ätherauszüge ergaben nach fraktionierter Destillation über eine 15 cm-lange Vigreux-Kolonne 110 g Cyclopenten-2-on-1 (17). Ausbeute: 45% d. Th.; $Sdp._{11}$: 42°.

3. 4-Bromcyclopenten-2-on-1 (18)[33].

18 g (0,27 Mol) Cyclopenten-2-on-1 (17) wurden in 250 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Zugabe von 35,6 g (0,2 Mol) N-Bromsuccinimid und ca. 1 g α,α'-Azoisobuttersäuredinitril unter UV-Bestrahlung und unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt. Nach 5 Min. begann die exotherme Reaktion und war nach ca. 10-15 Min. beendet. Bei kurzem Unterbrechen des Rührens schwamm das umgesetzte Succinimid auf der blaßgelben Lösung, woran der vollständige Ablauf der Reaktion erkannt werden konnte. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel bei 40° im Wasserstrahlvakuum über eine 20 cm-lange Vigreux-kolonne abdestilliert. Die Destillation ergab 8,6 g 4-Brom-cyclopentenon (20% d. Th.); $Sdp._2$: 62-65°.

Die Verbindung polymerisierte bei Zimmertemperatur zu einem braunen Harz. Um Verluste bei der Destillation zu vermeiden, wurde das rohe, undestillierte Produkt für die nächste Stufe verwendet.

4. 4-Hydroxycyclopenten-2-on-1 (19)[33].

10,5 g (0,065 Mol) 4-Brom-cyclopenten-2-on-1 wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit der aus 17 g (0,1 Mol) Silbernitrat und 5,6 g Kaliumhydroxid gewonnenen Menge Silberoxid versetzt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Silberoxid-Silberbromidgemisch wurde abfiltriert,

der Äther abdestilliert und die leicht gelbliche Flüssigkeit destilliert. Ausbeute: 4,2 g (65% d. Th.); $Sdp._2$: 86-89°.

Nach Zugabe von wenig konzentriertem Ammoniak färbte sich die Verbindung rot und zersetzte sich unter Abscheiden eines braunen Niederschlages.

5. 4-Hydroxy-bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-1 (14).

a. Darstellung einer modifizierten Cu-Zn-Legierung als Katalysator[43)-45), 51)].

13 g (0,2 Mol) Zinkstaub p. a. wurden in einer Reibschale viermal mit je 10 ccm 3proz. Salzsäure gewaschen, und die nach dem Dekantieren noch anhaftende Säure durch dreimaliges Waschen mit je 15 ccm Wasser entfernt. Dann wurde unter ständigem Rühren zweimal je 20 ccm einer 2 proz. Kupfersulfatlösung langsam zugetropft und anschließend wieder mit Wasser (dreimal mit je 25 ccm) gewaschen. Die Legierung wurde mit etwas Methanol auf eine Filternutsche gespült und dort nach nochmaligem kurzem Waschen mit Methanol durch kurzes Absaugen flüchtig getrocknet, wobei schwache Erwärmung eintrat, was als Zeichen für die Aktivität des Katalysators gilt. Die endgültige Trocknung erfolgte 1 Std. lang bei 100° im Wasserstrahlvakuum.

b. Methylenaddition an 4-Hydroxy-cyclopenten-2-on-1 (19).

In einem 250 ccm-Dreihalskolben wurden 7,3 g (0,112 Mol) der Cu-Zn-Legierung mit einigen Körnchen Jod über freier Flamme aktiviert. Nach Zugabe von 25 ccm absolutem Äther wurden im Verlauf von 10 Min. 15 g (0,056 Mol) Methylenjodid unter Rühren zugetropft. Dabei soll ohne äußere Erwärmung der Äther zum Sieden kommen. Andernfalls wurde mit freier Flamme so lange vorsichtig und gleichmäßig

erhitzt, bis dies eintrat. Nun wurde im Wasserbad auf 35° erwärmt. Nach etwa 10 Min. leichten Siedens, in welchen sich Jodmethylzinkjodid (20) bilden konnte, wurden 2,7 g (28 mMol) 4-Hydroxycyclopenten-2-on-1 (19) in 40 ccm absolutem Äther langsam zugetropft und bei 36° gerührt. Nach einer Reaktionszeit von sechs Std. hatte sich der Katalysator zusammengeballt. Mit einer Pipette wurden einige ccm klare Ätherlösung entnommen und nach Abdampfen des Äthers eine Probe gaschromatographisch untersucht (3 m-K-Säule, 160°). Im Gaschromatogramm konnte nur nicht vollständig umgesetztes Methylenjodid nachgewiesen werden. Die Produkte hatten sich vollständig zersetzt. Eine Wiederholung des Versuches ergab nach 3-stündiger Reaktionszeit dasselbe Ergebnis.

In weiteren Versuchen wurde das Verhältnis von Ausgangsstoff:Katalysator:Methylenjodid von 1:4:2 nach 1:3:2 und 1:5:3 ohne Erfolg geändert. Ebenfalls brachten Variationen, in welchen Methylenjodid zusammen mit dem Ausgangsstoff in Äther zugetropft wurden, nicht den erwünschten Erfolg.

II. Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 (28).

a. Versuche zur Darstellung des Essigsäureesters von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 (29a).

1. Cis-3,5-Dibromcyclopenten-1 (30)[52].

In einem 1 Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Kältethermometer wurde eine Lösung von 116,2 g (1,76 Mol) monomeren Cyclopentadiens in 88 ccm Petroläther (Sdp. 35-60°) auf -35° gekühlt. In diese Lösung wurden unter starkem Rühren 282 g (1,76 Mol) Brom in 200 ccm Petroläther (Sdp. 35-60°) getropft. Die Temperatur

des Reaktionsgemisches wurde zwischen -25 und -35° gehalten. Als die Addition voranschritt, entstand ein halbkristalliner, weißer Niederschlag. Der letzte Rest der Bromlösung wurde nicht mehr zugegeben, wenn die Reaktionslösung orange gefärbt blieb. Anschließend wurden 12 ccm Pyridin zugegeben und das Gemisch auf 0° gebracht. Dann wurden 12 ccm Eisessig und eine Lösung von 15 g Calciumchlorid in 90 ccm Wasser zugesetzt und noch kurze Zeit weitergerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Nacht bei -70° gehalten. Die kristallisierende weiße Masse wurde abgenutscht und aus Petroläther mehrmals umkristallisiert.
Ausbeute: 77,7 g (19% d. Th.); Schmp.: 45°.

Die weißen, leicht gelblichen Kristalle konnten bei -40° längere Zeit aufbewahrt werden. Bei Zimmertemperatur polymerisierten sie sehr schnell zu einer grünschwarzen Masse.

2. Tetraäthylammoniumacetat[54].

168 g (0,8 Mol) Tetraäthylammoniumbromid wurden in 800 ccm Wasser gelöst und mit der aus 272 g (1,6 Mol) Silbernitrat und 90 g Kaliumhydroxid frisch gefällten Menge Silberoxid versetzt. Das Gemisch wurde 6 Stunden lang gerührt und über Nacht stehen gelassen. Die im Wasser gelöste Tetraäthylammoniumbase wurde von dem Silberoxid-Silberbromidgemisch abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen und durch Kochen von dem entstandenen Amin befreit. Nach dem Abkühlen wurde mit Eisessig neutralisiert und auf p_H 6 eingestellt. Das restliche Wasser wurde im Rotationsverdampfer abgezogen. Die zurückbleibende, zähe Masse wurde über Phosphorpentoxid getrocknet. Nach einer Woche war eine gelbliche, ölige Flüssigkeit entstanden.
Ausbeute: 145 g (97% d. Th.).

3. Cis-trans-Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31)[53].

In einem 2 Liter-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter wurde eine Lösung von 190 g (1 Mol) Tetraäthylammoniumacetat und 750 ccm trockenem Aceton auf 0° gekühlt und gerührt. Innerhalb 1 Stunde wurden zu dieser Lösung 83 g cis-Cyclopentendibromid (0,367 Mol) in 100 ccm trockenem Aceton getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 26 Stunden lang bei 0° gehalten. Das ausgefallene Tetraäthylammoniumbromid wurde abgenutscht und mit Aceton gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden unter vermindertem Druck bei 30° konzentriert und in 300 ccm Wasser gegossen. Die leicht getrübte Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden vereinigt, und der Äther nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde destilliert. Ausbeute: 50,9 g (75% d. Th.); $Sdp._{0,5}$: 82-83°.

4. Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiacetat-3,5 (29a).

α. Durch Umsetzen von cis-trans-Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) mit Methylenjodid und Zn-Cu-Legierung als Katalysator.

Bei der Herstellung der Zn/Cu-Legierung wurde wie in I. 5a. beschrieben verfahren.

2,61 g (0,04 Mol) Zn/Cu-Katalysator wurden mit 25 ccm absolutem Äther übergossen und im Verlauf von 10 Min. 5,4 g (0,02 Mol) Methylenjodid zugetropft. Dabei konnte ein leichtes Sieden des Äthers beobachtet werden, wodurch die Aktivität des Katalysators angezeigt wurde. Nun wurden 1,85 g (0,01 Mol) Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) in 20 ccm absol. Äther zugetropft und 6 Stunden lang bei 40° gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert,

mit Äther gewaschen und die vereinigten Ätherauszüge in 150 ccm Wasser gegossen. Dabei bildete sich ein Niederschlag von Zinkhydroxyd, der mit ungefähr 50 ccm halbkonzentriertem Ammoniak wieder gelöst wurde. Die Schichten wurden getrennt und die wässrige Phase nach dem Sättigen mit Kochsalz noch dreimal mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde eine Probe gaschromatographisch untersucht (3 m K-Säule, 180°). Es konnte nur unverändertes Ausgangsprodukt nachgewiesen werden. Ein Wiederholungsversuch ergab dasselbe Ergebnis.

In weiteren Ansätzen wurde das Verhältnis zwischen Ausgangsstoff, Katalysator und Methylenjodid stufenweise auf 1:8:4 erhöht und um 40% konzentriertere Lösungen eingesetzt. Bei einem Verhältnis von 1:8:4 war ein neu entstandener Stoff gaschromatographisch nachweisbar (3 m K-Säule, 180°), der sich zu etwa 8% gebildet hatte. Er besaß eine Retentionszeit, die um 20% kleiner war als die des Ausgangsstoffes. Daraufhin wurde nicht in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet, sondern nur vom Zn-Cu-Katalysator abfiltriert, vorsichtig etwas eingeengt und in einer zweiten Reaktion mit der achtfachen Menge Katalysator und der vierfachen Menge Methylenjodid umgesetzt. Nach 6 Stunden Reaktionszeit wurde gaschromatographisch untersucht (3 m K-Säule, 180°). Dabei hatte sich das cis-trans-Verhältnis des Ausgangsstoffes zu Ungunsten des retentionsmäßig kleineren Isomeren verändert. Neu hinzu kam ein zweiter Stoff, der eine nur wenig kleinere Retentionszeit hatte als der erste neue Stoff. Vermutlich war das Isomere dazu entstanden. Der dritte gebildete Stoff lag in seiner Retentionszeit wesentlich hinter dem Ausgangsstoff. Eine Verbesserung der Ausbeute konnte nicht beobachtet werden.

In weiteren Ansätzen wurde das Verhältnis auf 1:10:5 und

1:12:6 verändert. Die Ausbeuten lagen jedoch stets unter 8%.

ß. Durch kupfersalzkatalysierte Reaktion von cis-trans-Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) mit Diazomethan.

Das Diazomethan wurde getrennt hergestellt. Dazu wurden in einem 500 ccm-Dreihalskolben 100 ccm 50proz. Kalilauge mit 250 ccm Äther überschichtet. In kleinen Portionen wurde Nitrosomethylharnstoff zu der gut gerührten Mischung gegeben. Es entwickelte sich Diazomethan, das sich in Äther mit gelber Farbe löste. Ein kontinuierlicher Stickstoffstrom wurde nun durch das Reaktionsgemisch geleitet und so das gebildete Diazomethan in das eigentliche Reaktionsgefäß, einen 100 ccm-Rundkolben mit Gaseinleitungsrohr, Magnetrührer und Rückflußkühler, getrieben. Zwischen Diazomethanentwicklung und Reaktionskolben war eine Waschflasche mit Ätzkali eingeschaltet. An den Reaktionskolben wurde eine Kühlfalle angeschlossen, die mit Methanol/Trockeneis gekühlt wurde. Das Diazomethan wurde in eine Lösung von 5 g (0,027 Mol) Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31) in 60 ccm absol. Äther eingeleitet. Als Katalysator wurden 500 mg Kupfer-(I)-chlorid verwendet. Während der Reaktion wurde das Gefäß mit Eis gekühlt. Nach 5 Stunden wurde eine Probe dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch untersucht (3 m K-Säule, 180°). Es hatte sich ein neuer Stoff gebildet, dessen Retentionszeit um 30% größer war als die des Ausgangsstoffes. Die Ausbeute lag unter 5%.

In einem Wiederholungsversuch wurden nach siebenstündigem Einleiten von Diazomethangas noch 65 ccm einer 0,6 molaren ätherischen Diazomethanlösung unter Rühren langsam zugetropft. Die anschließende gaschromatographische Untersuchung ergab keine Verbesserung der Ausbeute.

b. Synthese von Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 (28).

1. Cyclopenten-1-diol-3,5 (27)[58].

In einem 1 Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 128 g (0,83 Mol) Bariumoxid und 150 ccm Äthanol unter Rühren bis zum leichten Sieden des Äthanols erhitzt. 38 g (0,2 Mol) Cyclopenten-1-diacetat-3,5 (31), in 250 ccm Äthanol gelöst, wurden langsam zugetropft. Nach 20 Stunden Reaktionszeit wurde von den Bariumsalzen abfiltriert und mit Äthanol gut nachgewaschen. In das Filtrat wurde mit einem Gaseinleitungsrohr solange Kohlendioxid eingeleitet, bis kein Bariumkarbonat mehr entstand. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Die Destillation ergab 13 g Cyclopenten-1-diol-3,5 (27) (65% d. Th.); $Sdp._2$: 120°.

Cyclopenten-1-diol-3,5 war eine leicht gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, die sich in Äther nicht löste. In Methanol, Äthanol, Aceton, Tetrahydrofuran und Dioxan war sie leicht löslich.

Die gaschromatographische Analyse ergab, daß stereoisomere Produkte entstanden waren. Nach 5 Monaten kristallisierte das eine Isomere bei -30° aus. Nach weiteren 3 Monaten war das gesamte Produkt auskristallisiert.

2. Bicyclo-(3.1.0.)-hexandiol-3,5 (28).

α. Mit absol. Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.
1,18 g (0,018 Mol) frisch zubereiteter, aktiver Zn/Cu-Katalysator wurden mit einigen Kristallen Jod über freier Flamme aktiviert und mit 10 ccm absol. Tetra-

hydrofuran versetzt. Unter Rühren wurden langsam 2,41 g (9 mMol) Methylenjodid zugetropft und 10 Min. bei 36° gehalten. Dann wurden 0,45 g (4,5 mMol) Cyclopenten-1-diol-3,5 (27) in 10 ccm absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Nachdem alles zugetropft war, wurde die Temperatur auf 40° erhöht. Nach 6 Stunden wurde eine Probe entnommen und gaschromatographisch untersucht (3 m K-Säule, 190°). Es war keine Umsetzung eingetreten.

ß. Mit absol. Äther und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.
11,7 g (0,16 Mol) Zink-Kupfer-Katalysator wurden nach dem Anätzen mit Jod mit 10 ccm absol. Äther versetzt und gerührt. Innerhalb weniger Minuten wurden 24,1 g (0,09 Mol) Methylenjodid zugegeben und während des Tropfens solange kurz erhitzt, bis eine selbständige, leichte Reaktion eingetreten war. Dann wurde das Gemisch in einem Wasserbad auf etwa 36° erwärmt. Nach 10 Min. wurden 1,5 g (0,015 Mol) Cyclopenten-1-diol-3,5 (27), in 8 ccm absol. Tetrahydrofuran und 5 ccm Äther gelöst, langsam zugetropft. Dabei wurde eine starke exotherme Reaktion beobachtet, die bis zur Beendigung des Zutropfens anhielt. Nach 5-stündiger Reaktion bei 40° wurde vom Katalysator abfiltriert und der Rückstand mit Aceton und Äther gut nachgewaschen. Das klare Filtrat wurde solange mit konz. Kaliumkarbonatlösung gewaschen, bis kein Zinkkarbonat mehr ausfiel. Das abgetrennte Zinkkarbonat wurde mehrmals mit Aceton und Äther ausgewaschen, und die Waschflüssigkeit mit der übrigen Lösung vereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand destilliert ($Sdp._{0,02}$: 110-115°). Dabei wurde 1 g eines gelblichen, zähviskösen Oles aufgefangen. Das Gaschromatogramm ergab (3 m K-Säule, 200°), daß sich zu etwa 70% ein neuer Stoff gebildet hatte, dessen Retentionszeit um die Hälfte größer war als die des Ausgangsstoffes.

Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie wurden

100 mg des neu entstandenen Produktes isoliert und in deuteriertem Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel ein Kernresonanzspektrum aufgenommen (vgl. S. 27).

III. Versuche zur Darstellung von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 (5) über Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 (35) als Zwischenstufe.

1. Cyclopenten-2-ylchlorid (16)[28].

Cyclopenten-2-ylchlorid (16) wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in monomeres Cyclopentadien hergestellt.

2. Cyclopenten-2-ol-1 (33)[28].

408 g (4 Mol) Cyclopenten-2-ylchlorid (16) wurden im Verlaufe von 1-2 Stdn. unter starkem Rühren in eine eiskalte Aufschwemmung von 360 g Natriumbikarbonat in 1,5 l Wasser getropft. Gegen Ende des Tropfvorganges wurde der p_H der Reaktionslösung ständig kontrolliert. Nachdem alles zugetropft worden war, wurde eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde mit Kochsalz gesättigt und die organische Schicht abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers ergab die fraktionierte Destillation 279 g Cyclopentenol (83% d. Th.); $Sdp._{12}$: 52-53°.

3. Bicyclo-(3.1.0.)-hexanol-2 (34)[57].

In einem 1 Liter-Dreihalskolben wurden 65 g (1 Mol) aktive Zn/Cu-Legierung (s. I. 5a.) nach dem Anätzen mit Jod mit

400 ccm absol. Äther übergossen. 178 g (0,6 Mol) Methylenjodid wurden unter Rühren zugetropft und anschließend auf 36° erwärmt. Nach 10 Min. Reaktionszeit wurden 28 g (0,3 Mol) Cyclopenten-2-ol-1 (33) in 100 ccm absol. Äther langsam zugetropft. Dabei siedete die Mischung stark auf. Anschließend wurde 6 Stdn. bei 40° und 12 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Nun wurden 200 ccm konz. Ammoniumchloridlösung zugegeben, das überschüssige Zinkpulver setzte sich ab und die überstehende Lösung wurde abdekantiert. Der Rückstand wurde zweimal mit Äther ausgezogen und die vereinigten Ätherauszüge mehrmals mit konz. Kaliumkarbonatlösung behandelt, bis sich kein Niederschlag von Zinkkarbonat mehr bildete. Dann wurde durch Waschen mit Ammoniumchlorid- und Kochsalzlösung neutralisiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausbeute: 20 g cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexanol-2 (60% d. Th.); $Sdp._{11}$: 62-65°.

4. Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 (35).

19,6 g (0,2 Mol) cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexanol-2 wurden in 250 ccm Äther gelöst und unter Rühren langsam zu einer Lösung von 39,7 g Natriumdichromat in 800 ccm 1,3 n Schwefelsäure getropft. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 20 Stdn. weitergerührt. Dann wurde die wässrige Phase mit Kochsalz gesättigt, der Äther abgetrennt und mit Äther mehrmals extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Natriumbikarbonatlösung neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde destilliert ($Sdp._{11}$: 78-80°). Das aufgefangene Produkt war gaschromatographisch (3 m K-Säule, 150°) einheitlich. Ausbeute: 13,4 g (70% d. Th.).

5. Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-on-1 (5).

α. Mit Selendioxid und absol. Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.

In einem 100 ccm Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde ein Gemisch von 1,11 g (0,01 Mol) Selendioxid, 20 ccm absol. Tetrahydrofuran und 1 ccm Pyridin unter Rühren bis zum leichten Sieden erhitzt. Dann wurden langsam 0,96 g (0,01 Mol) Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 in 1 ccm absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 14 Stdn. wurde eine Probe entnommen und gaschromatographisch untersucht (3 m K-Säule, 160°). Es war keine Umsetzung festzustellen. Nach weiteren 8 Stdn. war ebenfalls keine Reaktion festzustellen. Nun wurden 1,12 g (0,01 Mol) tert. Kaliumbutylat und weitere 1,1 g (0,01 Mol) Selendioxid in absol. Tetrahydrofuran zugesetzt und unter leichtem Sieden des Lösungsmittels weitergerührt. Nach 18 Stdn. ergab die gaschromatographische Analyse (3 m K-Säule, 160°), daß Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 (35) mit Selendioxid nicht reagiert hatte.

ß. Mit Selendioxid und tert. Butanol als Lösungsmittel.

In einem 100 ccm Dreihalskolben wurden 1,11 g (0,01 Mol) Selendioxid in 30 ccm tert. Butanol mit 0,5 ccm Pyridin versetzt und bei 50° gerührt. Langsam wurden 0,48 g (5 mMol) Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 (35) zugetropft. Nach 12 Stdn. war keine Umsetzung eingetreten. Daraufhin wurden weitere 1,11 g (0,01 Mol) Selendioxid in 10 ccm tert. Butanol zugegeben und bei 80° gerührt. Nach 24 Stdn. waren gaschromatographisch (3 m K-Säule, 160°) zwei neue Stoffe nachzuweisen. Stoff A hatte eine um 18% kleinere, Stoff B eine um 16% größere Retentionszeit als die der Ausgangssubstanz. Das Reaktionsgemisch wurde durch eine Fritte klarfiltriert und das Lösungsmittel über eine Vigreuxkolonne langsam abdestilliert.

Aus dem Rückstand wurden durch präparative Gaschromatographie die einzelnen Stoffe isoliert.

Von den gaschromatographisch abgetrennten Fraktionen wurde ein Infrarotspektrum aufgenommen, woraus entnommen werden konnte, daß bei beiden Stoffen Öffnung des Cyclopropanringes erfolgt war.

γ. Durch Chlorieren von Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 (35).
In einen 100 ccm Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Magnetrührer und Rückflußkühler wurden 3 g (0,03 Mol) Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 (35) in 20 ccm absol. Methanol gelöst und 3,4 g (0,03 Mol) Calciumkarbonat zugegeben. Nach dem Zufügen eines Jodkristalles wurde unter kräftigem Rühren trockenes Chlorgas in das Gemisch eingeleitet. Mit einer UV-Lampe wurde aus solcher Entfernung bestrahlt, daß das Gemisch gerade noch siedete. Nach ca. 10 Min. war die Lösung plötzlich klar geworden, d. h. der berechnete doppelte Überschuß an Calciumkarbonat war verbraucht. Es wurden weitere 3,4 g Calciumkarbonat zugefügt. Nach weiterem Rühren und Chloreinleiten wurde eine Probe entnommen, filtriert und gaschromatographisch untersucht (3 m K-Säule, 180°). Es konnte keine Umsetzung nachgewiesen werden.

Daraufhin wurde das Gemisch erneut mit etwas Jod und α,α'-Azoisobutyrodinitril versetzt und erneut bis zum Sieden der Lösung bestrahlt, als eine explosionsartige Reaktion eintrat.

In einem weiteren Versuch wurden 0,96 g (0,01 Mol) Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2 (35) bei Tageslicht und durch Zusatz von α,α'-Azoisobutyrodinitril als Radikalstarter 10 Stdn. chloriert. Dabei wurde das zehnfache der berechneten Calciumkarbonatmenge verbraucht. Die anschließende gaschromatographische Untersuchung ergab einen uneinheitlichen Reaktionsverlauf. Es waren mehrere Stoffe unterschiedlicher Menge entstanden.

IV. Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6).

1. Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-methylxanthogenat-2[59].

Zu einer Lösung von 13 g (0,132 Mol) Bicyclo-(3.1.0.)-hexanol-2 in 100 ccm absol. Äther wurden 3,45 g (0,15 Mol) Natrium in kleinen Stücken gegeben. Das Gemisch wurde 30 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. 19,76 g (0,26 Mol) Schwefelkohlenstoff wurden langsam zugetropft und 8 Stdn. gerührt. Nachdem das überschüssige Natrium entfernt worden war, wurden langsam 21,3 g (0,15 Mol) Methyljodid zugetropft und das Gemisch über Nacht gerührt. Dann wurde noch 1 Std. gerührt. Die anorganischen Salze wurden durch Filtration entfernt und mit absol. Äther nachgewaschen. Unter vermindertem Druck wurde der Äther abdestilliert. Um die letzten Spuren niedrigsiedenden Materials aus dem Rückstand zu entfernen, wurde zuletzt die Ölpumpe verwendet. Der Rückstand war nicht zur Kristallisation zu bringen. Ausbeute: 18,9 g (92% d. Th.).

2. Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2[60].

In einer Destillationsapparatur wurde unter Begasung mit Stickstoff 18,9 g (0,121 Mol) Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-methylxanthogenat-2 in einem Ölbad langsam auf 180° erhitzt. Die Vorlage wurde in Methanol/Trockeneis auf -40° gekühlt. An die Destillationsapparatur war eine Kühlfalle angeschlossen, die auf -70° gekühlt wurde. Bei einer Ölbadtemperatur von 155° begann sich die Substanz zu zersetzen, und die entstandenen Stoffe destillierten bei 55-75° über. Zur besseren Reinigung wurde die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit erneut fraktioniert destilliert.
Ausbeute: 6,8 g (70% d. Th.); Sdp.: 71°.

3. Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6).

In einem 50 ccm Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 0,6 g (7,5 mMol) Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 in 4,8 ccm Dioxan und 0,2 ccm Wasser gerührt und auf 65° erhitzt. Im Verlauf von 2 Stdn. wurde eine Lösung von 0,96 g (9 mMol) Selendioxid in 4,8 ccm Dioxan und 1,2 ccm Wasser zugetropft und 22 Stdn. bei 53-57° weitergerührt. Die Lösung färbte sich von ausgeschiedenem Selen rötlich-braun und wurde nach dem Erkalten über eine 10 cm-lange, mit neutralem Aluminiumoxid gefüllten, Säule gereinigt und mit Äther gut nachgewaschen. Die klare Lösung wurde sechsmal mit Kochsalzlösung gewaschen. Über eine 30 cm-lange Vigreuxkolonne wurde der Äther, und anschließend unter leicht vermindertem Druck das Dioxan langsam abdestilliert. Der Rückstand wurde in einer Mikrodestillationsapparatur destilliert.
Ausbeute: 60 mg (3,3% d. Th.); $Sdp._{11}$: 60-70°.

Die gaschromatographische Analyse ergab, daß zu der erwarteten Hauptsubstanz, die zu 40% entstanden war, weitere, z. T. höher siedende Stoffe hinzugekommen waren.

Durch präparative Gaschromatographie wurden aus mehreren Ansätzen 80 mg einheitliche Substanz isoliert. Das Kernresonanzspektrum war in Übereinstimmung mit der Struktur (vgl. S. 42).

V. Oxydation von Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6).

Nach der von PARTCH[74] gegebenen Vorschrift zur Oxydation säureempfindlicher Alkohole wurden zu 0,030 g (0,31 mMol) Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2-ol-1 (6) in 1 ccm trockenem Pyridin 0,138 g (0,31 mMol) Bleitetraacetat gegeben und 8 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die an-

fangs tiefrote Lösung färbte sich allmählich gelb. Nach Zugabe von Äther wurde das Pyridin mit kalter verdünnter Salzsäure unter Rühren vorsichtig neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Die ätherische Schicht wurde gaschromatographisch untersucht (4 m K-Säule, 160°) und ergab einen uneinheitlichen Reaktionsverlauf unter Bildung von mehreren, leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Zu etwa 20-30% hatte sich außerdem ein Stoff gebildet, der eine um 40% größere Retentionszeit besaß als der Ausgangsstoff. Dieser wurde nicht identifiziert.

Bemerkungen.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktsapparat nach Thiele ermittelt und unkorrigiert angegeben.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden in einem F+M-Gaschromatographen, Typ 810, mit Flammenionisationsdetektor in gepackten Säulen durchgeführt.

Die Infrarotspektren wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer IR 8 mit Natriumchloridoptik aufgenommen. In der Regel diente Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel.

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian high resolution spectrometer A-60 A bei 60 MHz aufgenommen. Herrn H. EHRHARDT, Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen, danke ich herzlich für die Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren.

L E B E N S L A U F

Am 16. April 1941 wurde ich, Reinhart Kallenberger, als Sohn des Rektors Wilhelm Kallenberger und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Werner, in Deufringen geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule trat ich in das Goldberg-Gymnasium Böblingen-Sindelfingen ein, wo ich im Frühjahr 1960 die Reifeprüfung ablegte. Im April desselben Jahres begann ich in der Friedrich-List-Apotheke in Stuttgart-Bad Cannstatt mit der Apothekerpraktikantenzeit und bestand im Frühjahr 1962 die pharmazeutische Vorprüfung in Stuttgart. Im Sommersemester 1962 begann ich mit dem Studium der Pharmazie in Tübingen, wo ich im Herbst 1965 die Pharmazeutische Prüfung bestand.

Nach sechsmonatiger Tätigkeit als Kandidat der Pharmazie in der Paracelsus-Apotheke in Bielefeld begann ich im Mai 1966 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack im Pharmazeutisch-chemischen Institut, ab Februar 1968 im Chemischen Institut der Universität Tübingen mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit. Die Bestallung als Apotheker erhielt ich im November 1966.

Meine akademischen Lehrer waren - außer Herrn Prof. Dr. M. Hanack - die Herren Professoren und Dozenten H. Auterhoff, K. G. Bergner, E. Graf, W. Hückel, H. Möhrle (Pharmazie); Eu. Müller, W. Rüdorff (Chemie); E. Bünning, A. Grahle, K. Mägdefrau, H. Metzner (Botanik); F. Lembeck (Pharmakologie); H. Krüger (Physik); R. E. Bader (Hygiene); K. Hummel (Pharmakognosie).